

This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + Refrain from automated querying Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

#### **About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



#### Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

### Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

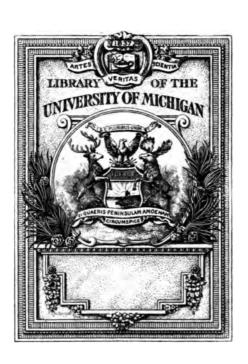
Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + Beibehaltung von Google-Markenelementen Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

### Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter http://books.google.com/durchsuchen.





### ANKÜNDIGUNG.

Die gegen früher wesentlich veränderte Gestalt, welche die Kristallographie in neuerer Zeit angenommen hat, sowie eine Reihe wichtiger Forschungen, welche sich u. a. auf die Entwickelung der Kristallformen, das Wachsen der Kristalle und den Zusammenhang zwischen Form und chemischer Konstitution der kristallisierten Stoffe beziehen, machen es auch weiteren Kreisen, namentlich unter den Physikern und Chemikern, wünschenswert, die neuere Entwickelung dieser Wissenschaft in gedrängter Form dargestellt zu sehen. Der Verfasser, von angesehener Seite zur Abfassung der vorliegenden Schrift aufgefordert, hat es versucht, darin ein Bild jener Entwickelung zu entwerfen und hofft, durch die Art der Behandlung gewisser Abschnitte damit auch dem Fachmanne eine nicht unwillkommene Gabe zu bieten.

Braunschweig, im Juli 1905.

Friedrich Vieweg und Sohn.



# DIE WISSENSCHAFT

# SAMMLUNG NATURWISSENSCHAFTLICHER UND MATHEMATISCHER MONOGRAPHIEN

### SIEBENTES HEFT

# DIE NEUERE ENTWICKELUNG DER KRISTALLOGRAPHIE

Von

DR. H. BAUMHAUER
PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU FREIBURG (SCHWEIZ)

MIT 46 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

 ${\bf BRAUNSCHWEIG}$  druck und verlag von friedrich vieweg und sohn  $1\,9\,0\,5$ 

# DIE NEUERE ENTWICKELUNG

DER

# KRISTALLOGRAPHIE

**, ус** и

### DR. H. BAUMHAUER

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU FREIBURG (SCHWEIZ)

MIT 46 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

### VORWORT.

Die vorliegende Schrift wendet sich insbesondere an solche Leser, welche, der Kristallographie weniger nahestehend, dennoch, etwa als Physiker oder Chemiker, der Entwickelung dieser Wissenschaft Interesse entgegenbringen, ja nicht selten sich der kristallographischen Methoden zur Förderung ihrer eigenen Studien bedienen müssen. Es war deshalb notwendig, in bezug auf Terminologie und Symbole an die früher üblichen Bezeichnungen anzuknüpfen und so in die jetzt herrschende Auffassung und Einteilung der Kristallformen einzuführen. Doch soll die Schrift natürlich nicht etwa ein vollständiges Lehrgebäude der Kristallographie bringen.

Indem ich es versuchte, ein Bild der neueren Entwickelung der Kristallographie zu entwerfen, mußte ich aus dem reichhaltigen Stoffe eine Auswahl treffen. Eine solche Auswahl wird aber stets mehr oder weniger unter dem Einfluß persönlicher Neigung und eigener Forschung stehen. Dennoch hoffe ich, die wichtigsten Züge mitgeteilt, auch einzelne Kapitel so gestaltet zu haben, daß das entworfene Bild auch dem Fachmanne nicht unwillkommen sein wird. Besprochen wurden ganz besonders solche neue Tatsachen und Theorien, welche sich auf die Kristallographie im

engeren Sinne beziehen: die Symmetrie- und Formverhältnisse, sowie die Bildungsweise der Kristalle, dann die Beziehungen zwischen Form und chemischer Konstitution der kristallisierten Stoffe. Bei der Behandlung der Zwillingskristalle habe ich geglaubt, an der früher von G. Tschermak entwickelten genetischen Auffassung festhalten zu sollen. Erwünscht wird der Anhang sein, in welchem die von P. v. Groth in seiner physikalischen Kristallographie angewandte Bezeichnung der Kristallformen zusammengestellt ist.

Möge dem Werkchen eine freundliche Aufnahme zu teil werden!

Freiburg (Schweiz), im Juli 1905.

Der Verfasser.

## INHALTSVERZEICHNIS.

Dister Abschilte.
Seite   Einleitung
Einleitung
<b>-</b>
Kristalle 2. Zonengesetz und Gesetz der rationalen Achsen-
schnitte 9. Kristallographische Symbole 12. Linearprojektion, gnomonische und sphärische Projektion 14. Kohäsions-
minima innerhalb der Kristalle 21.
minima informato del missario 21.
Zweiter Abschnitt.
Kristallklassen und Pseudosymmetrie 23—72
Einteilung der Kristalle in 32 Klassen 23. Symmetrieelemente:
Zentrum der Symmetrie, Symmetrieebenen, Deck- und
Spiegelachsen 24. Kristallsysteme 26. Spezielle Ableitung
und Besprechung der einzelnen Kristallklassen 27. Ableitung
derselben auf Grund der Deck- und Spiegelachsen 54. Über-
sicht über die 32 möglichen Kristallklassen 64. Pseudo-
symmetrische Kristalle 68.
Dritter Abschnitt.
Ermittelung der Symmetrieverhältnisse der Kristalle 73-10
Goniometrische Untersuchung, zweikreisiges Goniometer 73.
Physikalische Eigenschaften der Kristalle, insbesondere
optisches Verhalten; Zirkularpolarisation optisch-einachsiger
und -zweiachsiger Kristalle 76. Polare Pyroelektrizität 81.
Atz- oder Lösungserscheinungen 82. Geometrische Anomalien
(vizinale Flächen) 87. Optische Anomalien 93. Anomale
Ätzfiguren 101. Allgemeinere Bedeutung der Ätzerschei-
nungen 102.

Vierter Abschnitt.
Zwillingsbildung der Kristalle
Fünfter Abschnitt.
Flächenentwickelung und Wachstum der Kristalle 129—15 Entwickelung der Kristallflächen innerhalb der Zonen 129. Gesetz der Komplikation 130. Beobachtungen an flächenreichen Zonen; primäre Reihen, sekundäre und tertiäre Flächen 137. Raumgitter und regelmäßige Punktsysteme 143. Elementarparallelogramm und Häufigkeit einer Fläche 145. Einfluß des Lösungsmittels auf die Form der sich ausscheidenden Kristalle 149. Untersuchungen über das Wachstum der Kristalle 150.
Sechster Abschnitt.
Chemische Kristallographie
Anhang

### Erster Abschnitt.

### Einleitung.

Die Frage nach dem Wesen eines Kristalles oder nach der Art und Weise, wie ein Kristall zu definieren sei, ist von verschiedenen Autoren verschieden beantwortet worden. Während einige das von der Richtmeinen Weisen Weisen der Biehtmeinen Weisen weisen der Weisen d

### Druckfehler.

Seite 97, Zeile 15 von oben statt {211} 202 lies {211} 202. Seite 160, Zeile 8 von oben statt Hg Al (Si O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> lies H<sub>9</sub> Al (Si O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

mnonge veschrankten naumes oder des Aufsitzens auf einer Unterlage nur teilweise ausgebildet sind, also ihre eigentümliche Form nicht allseitig entwickeln konnten. In neuerer Zeit ist nun aber infolge der interessanten Beobachtungen von O. Lehmann vielfach von fließenden, ja selbst von flüssigen Kristallen die Rede, also von Körpern, welche teils bis zu einem gewissen Grade,

teils vollständig einen Gegensatz bilden zu dem, was man bis dahin unter Kristallen verstanden hat 1).

Läßt man nach dem genannten Forscher ölsaures Kali oder Ammoniak aus heißer Lösung in Alkohol kristallisieren, so beobachtet man unter den sich ausscheidenden spitzen nadelförmigen, im Querschnitt gerundeten Kristallen eine eigentümliche Bewegung, welche ganz an die Bewegung auf Wasser schwimmender Fetttröpschen erinnert, die im Begriffe sind, zu größeren Tropsen zu-In der Tat fließen auch die nadelförmigen sammenzufließen. Kristalle, sobald zwei derselben an einem Punkte in Berührung kommen, zu einem größeren Kristall zusammen. Beginnend von der Stelle, wo das Zusammenfließen eintritt, findet in gleichem Maße, wie dieses fortschreitet - wie durch optische Beobachtung nachgewiesen werden kann -, eine fortgesetzte Richtungsänderung der Moleküle statt, so daß der resultierende Kristall völlig einheitliche Struktur besitzt, selbst wenn die beiden Komponenten in sehr verschiedener Richtung zusammengeflossen waren. ähnlich verhalten sich die eiförmig gestalteten, fließenden Kristalle des Cholesterylbenzoats, welches beim Erhitzen plötzlich aus der festen in diese weiche, kristallinische Modifikation übergeht. Das schönste Beispiel fließender Kristalle wurde jedoch in neuester Zeit in dem p-Azoxybenzoesäureäthylester aufgefunden, welcher dabei auf 1130 bis 1200 zu erwärmen ist. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich (wie auch bei Cholesterylbenzoat) eine einfach brechende (isotrope) Schmelze, aus welcher sich bei der Abkühlung jene Kristalle abscheiden. Das Zusammenfließen der letzteren ist nach Lehmann auf die Oberflächenspannung an der Grenze derselben gegen die Schmelze (beim ölsauren Kali und Ammoniak gegen die Lösung) zurückzuführen. Diese Spannung ist nun bei dem genannten Ester weit größer als bei den anderen erwähnten Körpern. Das Zusammenfließen der bei der Abkühlung der vorher etwas zu stark erhitzten Substanz entstehenden fließenden Kristalle vollzieht sich daher hier mit viel größerer Geschwindigkeit, gewöhnlich so rasch, daß es kaum möglich ist, mit dem Auge zu folgen.

<sup>1)</sup> Eine zusammenfassende Darstellung seiner Beobachtungen gab Lehmann in seinem kürzlich erschienenen Werke: Flüssige Kristalle, sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen, mit 39 Tafeln in Lichtdruck. (Leipzig, W. Engelmann, 1904.)

"Wer in solchen Beobachtungen wenig geübt ist, vermag sich anfangs die merkwürdigen Bewegungsvorgänge kaum zu deuten: bei längerer Beobachtung (mit Hilfe des Lehmannschen Kristallisationsmikroskops) hat man indes nicht selten Gelegenheit, tadellos ausgebildete vereinzelte Kristalle in Form langer, gerader, dünner Nadeln mit blitzartiger Geschwindigkeit bald da, bald dort in der Flüssigkeit hervorschießen zu sehen, welche ebenso schnell wieder verschwinden, indem sie beim Auftreffen auf eine größere Masse sofort mit dieser zusammenfließen. Diese Nadeln sind optisch einachsig und augenscheinlich Kombinationen eines tetragonalen Prismas mit der Basis. Trifft eine wachsende Nadel auf eine zweite schräg dazu liegende (welche allein beweglich sein möge), so dreht sich die letztere sofort beim Zusammentreffen so weit, bis sie der anderen parallel geworden und mit ihr zu einem einheitlichen Kristall zusammengeflossen ist. Trotz des Widerstandes, den die Flüssigkeit bietet, erfolgt die Drehung mit solcher Schnelligkeit, daß das Auge dem Vorgange kaum zu folgen vermag. Natürlich sind im allgemeinen beide Kristalle in gleicher Weise beweglich, da sie frei in der Flüssigkeit schwimmen, sie geraten also beide in Bewegung. Werden der Reihe nach zahlreiche kleinere Kristalle von einem größeren aufgenommen, so erhält der letztere an den betreffenden Stellen ebenso viele Anschwellungen, und da sich diese symmetrisch um die Achse der Nadel gestalten, so gehen hierdurch Bildungen hervor, welche lebhaft an gedrechselte Säulchen, Kegel, Puppen und dergleichen erinnern. Alle diese merkwürdig gestalteten Gebilde sind infolge des Zusammenfließens bei sinkender Temperatur beständig in lebhaftester Bewegung; man könnte von einer Art Puppentanz sprechen, und der Anblick ist oft derart drollig, daß man unwillkürlich zum Lachen gereizt wird und die Gebilde für belebt ansehen möchte. Schließlich ist das ganze Gesichtsfeld mit eng aneinander gereihten. zu netz- oder mosaikartig gestalteten Mustern vereinigten Kristallen erfüllt, von welchen im polarisierten Licht wegen des Dichroismus einzelne weiß, andere gelb erscheinen und beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols diejenigen, deren optische Achse nicht zufällig in die Sehrichtung fällt, in bekannter Weise viermal hell und dunkel werden."

Treffen zwei Kristalle genau unter einem rechten Winkel zusammen, so vereinigen sie sich ohne gleichzeitige Parallelrich-

tung, es entsteht also ein Zwilling oder Durchkreuzungszwilling. Lehmann weist darauf hin, daß bei den beschriebenen fließenden Kristallen die Oberflächenspannung nicht imstande ist, die Elastizität vollständig zu überwinden. Wäre dies der Fall, so könnten die Kristalle keine polyedrische Form zeigen, sondern müßten kugelförmige Tropfen bilden. Die fließenden Kristalle sind also noch als feste Körper zu bezeichnen und können deshalb ohne Zwang den gewöhnlichen Kristallen angereiht werden. Sie stellen eine besondere Modifikation der betreffenden Substanz dar.

Außer den fließenden Kristallen beobachtete Lehmann aber noch andere merkwürdige Gebilde, welche er als flüssige Kristalle bezeichnet. Besonders gut sind dieselben bei p-Azoxyphenetol zu erhalten. Erhitzt man eine dünne Schicht der genannten Substanz, welche zwischen Objektglas und Deckglas eingeschlossen ist, so bemerkt man bei der mikroskopischen Betrachtung im polarisierten Lichte (bei gekreuzten Nicols), daß die nadelförmigen Kristalle, welche je nach ihrer Dicke und Richtung im Gesichtsfelde hell oder dunkel oder farbig erscheinen, bei der Überschreitung einer bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur, 1340) als solche verschwinden, während ihre Konturen bleiben. Nur die Verteilung von hell und dunkel wird eine andere. doch so, daß beim Drehen des Präparates wieder jeder geschmolzene Kristall ebenso einheitlich auslöscht wie zuvor, so daß also überall die Moleküle desselben die gleiche Stellung haben bzw. parallel gelagert sein müssen. Erhitzt man stärker (auf 1650), so geht diese optisch anisotrope Flüssigkeit in eine isotrope Schmelze über. Bei vorsichtigem Verfahren bilden sich jedoch aus letzterer beim Wiedererkalten genau dieselben flüssigen Kristalle wie vorhin. Lehmann untersuchte eingehend das optische Verhalten dieser flüssigen Modifikation und fand unter anderem, daß dieselbe den gleichen Dichroismus (farblos und gelb) besitzt wie die festen Kristalle, daß aber die Differenz der Lichtbrechungsexponenten bei jener etwas kleiner ist als bei diesen. Der Umstand, daß beim Übergange der festen Kristalle in die anisotrope flüssige Modifikation die Konturen der ersteren erhalten bleiben, ist hier darauf zurückzuführen, daß die an der Oberfläche befindlichen Moleküle durch die Adhäsion zum Glase in der Stellung, in welcher sie sich bei dem Übergange in die flüssige Modifikation befinden, festgehalten werden und so auch die anderen Moleküle

infolge der molekularen Richtkraft verhindern, eine andere Stellung einzunehmen. Ganz anders verhält sich jedoch die Substanz, wenn die Umwandlung der festen Kristalle in die flüssige Modifikation bei freier Beweglichkeit der letzteren stattfindet.

Erhitzt man zunächst etwas Azoxyphenetol unter gewöhnlichen Verhältnissen, so schmilzt es zu einer trüben Flüssigkeit, welche erst bei weiterem Erhitzen plötzlich klar wird. Die trübe Flüssigkeit entspricht der oben besprochenen anisotropen, die klare der isotropen Schmelze. Erstere ist aber, wie die Untersuchungen von Lehmann u. Schenck im Gegensatz zu gewissen, von Quincke u. Tammann gemachten Einwendungen ergaben, hier nicht etwa ein Brei aus fester und flüssiger Substanz oder ein Gemisch zweier Flüssigkeiten in Form einer Emulsion, sondern eine einheitliche Flüssigkeit. Die Trübung ist bedingt durch eine eigenartige, innere Struktur, indem die geschmolzene Masse aus Teilen verschiedener Orientierung besteht. Infolgedessen können die Lichtstrahlen die Flüssigkeit nicht ungehindert durchsetzen, sondern erleiden zahlreiche innere Brechungen und Reflexionen, aus welchem Grunde die Flüssigkeit getrübt erscheint.

Einzelne "Kristalltropfen" von regelmäßiger Struktur, welche vollkommen klar sind, erhält man hingegen, wenn man bei dem zuerst beschriebenen Versuche die Adhäsion der geschmolzenen Masse zum Glase durch Zusatz von Öl oder Kolophonium aufhebt. Die Moleküle können dann nach dem Übergange in die flüssig kristallinische Modifikation ihre Stellung nicht mehr bewahren, und die Masse zieht sich infolge der Wirkung der Oberflächenspannung zu einzelnen Tropfen zusammen.

Ein solcher einfacher Tropfen kann nach Lehmann zusammengesetzt gedacht werden aus konzentrischen Hohlkugeln, auf welchen die Moleküle sämtlich längs den, um eine gemeinschaftliche Symmetrieachse gezogenen Breitekreisen aneinander gereiht sind, in ähnlichen Stellungen, d. h. so, daß sie die Kugeloberfläche berühren. Die Moleküle besitzen also zueinander eine gesetzmäßige, aber nicht parallele Stellung. Bei der Lage nun, welche die Kristalltropfen bei dickeren Präparaten gewöhnlich von selbst annehmen, steht jene Achse senkrecht zum Objektträger ("erste Hauptlage"), und der Tropfen zeigt im gewöhnlichen Lichte in der Mitte einen dunkeln Punkt mit grauem Hof, welcher durch eine eigentümliche Lichtbrechung, ähnlich wie bei

Schlieren in inhomogenen Flüssigkeitstropfen, hervorgerufen wird. In der "zweiten Hauptlage", welche mehr bei dünnen Präparaten beobachtet wird, ist der Tropfen so um 90° gedreht, daß die Symmetrieachse der Ebene des Gesichtsfeldes parallel geht. Er erscheint dann etwa wie eine auf die Kante gestellte, im Innern einer durchsichtigen Kugel von anderem Brechungsexponenten befindliche Linse.

Die Tropfen in erster Hauptlage zeigen bei der Betrachtung im polarisierten Lichte eine Teilung in vier, abwechselnd weiß und gelb gefärbte Sektoren, entsprechend dem schon oben erwähnten Dichroismus. Die Grenzen dieser Sektoren sind dabei etwas verdreht gegen die Nicoldiagonalen. Zwischen gekreuzten Nicols zeigen dünne Präparate ein schwarzes Kreuz, dessen Arme den Nicolhauptschnitten parallel gehen, bei dickeren treten kompliziertere Erscheinungen ein. Lehmann schließt aus dem optischen Verhalten des flüssig kristallinischen Azoxyphenetols, sowie aus anderen an den Kristalltropfen desselben beobachteten Erscheinungen, daß die Symmetrie der einzelnen Moleküle dem monoklinen System entspreche. Speziell glaubt er, für dieselben die Zugehörigkeit zur sphenoidischen (hemimorphen) Klasse dieses Systems annehmen zu müssen.

Fließen zwei Kristalltropfen zusammen, so kann die Neuordnung der Moleküle zu einem gleichbeschaffenen, einheitlichen größeren Tropfen sofort stattfinden, es kann aber auch zunächst einfach ein Zusammenfließen eintreten unter teilweiser Erhaltung der ursprünglichen Strukturen.

Ähnlich wie feste Kristalle Mischkristalle bilden können, ist dies auch bei den sogenannten flüssigen der Fall. Auch kann sich auf der Oberfläche eines einheitlichen Kristalltropfens ein regelmäßig orientierter Überzug einer anderen kristalltnischen Flüssigkeit bilden. Lehmann beschreibt schließlich noch halbflüssige Kristalltropfen, welche er durch reichlichere Beimischung von fließendem Cholesterylbenzoat zu kristallinisch flüssigem Azoxyphenetol erhielt. Dieselben verhalten sich nicht mehr wie vollkommene Flüssigkeiten, sondern erscheinen wohl ellipsoidisch oder gar zylindrisch mit zugespitzten Ecken. Sehr häufig ist bei solchen Mischungen zu beobachten, daß sich die Tropfen aus sehr dünnen, ebenen Lamellen von gleicher Dicke zusammensetzen. Ausgedehnte Massen erscheinen dann mehr oder weniger fein

schraffiert. Die Abstände der Linien können so gering werden, daß sie selbst bei tausendfacher Vergrößerung nicht mehr erkennbar sind, und daß nur noch die, ähnlich wie bei einem Beugungsgitter entstehenden eigenartigen, schönen Farbenerscheinungen ihre Existenz verraten.

Aus den angeführten und weiteren Ergebnissen seiner Versuche, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, leitet Lehmann eine, zu den bisherigen Definitionen im Gegensatz stehende neue Definition eines Kristalles ab. Nach ihm ist weder die von ebenen Flächen begrenzte regelmäßige Form, noch die parallele Lagerung der Teile oder die Homogenität, noch auch der feste Zustand ein wesentliches Merkmal eines Kristalles. Was das Wesen eines Kristalles ausmacht und auch die regelmäßige Form der festen Kristalle bedingt, ist die Abhängigkeit des Kristallwachstums von der Richtung, die Anisotropie der Substanz, welche auch dadurch zum Ausdruck kommt, daß überhaupt alle physikalischen Eigenschaften, welche sich mit der Richtung ändern können, wirklich davon abhängen. Eine Eigenschaft, welche nach Lehmann ausschließlich den Kristallen zukommt, ist die Wachstumsfähigkeit oder die molekulare Richtkraft, welche die neu sich ansetzenden Teilchen zwingt, sich in ganz bestimmter Stellung den bereits vorhandenen anzusetzen. Und da nun Lehmann gezeigt hat, daß es Flüssigkeiten gibt, welche anisotrop sind bezüglich aller Eigenschaften, die überhaupt von der Richtung abhängig und der Beobachtung zugänglich sind, und daß diese Flüssigkeiten molekulare Richtkraft besitzen wie feste Kristalle. sowie daß alle möglichen Übergänge zwischen ihnen und letzteren verwirklicht werden können, so darf nach ihm das Attribut "fest" nicht, wie es bisher geschah, in den Kristallbegriff aufgenommen werden. Man hätte also zu definieren: "Ein Kristall ist ein (fester oder flüssiger) anisotroper, mit molekularer Richtkraft begabter Körper." Aus dem physikalischen, etwa dem optischen Verhalten flüssiger Kristalle mit einheitlicher Auslöschung läßt sich auch das System bestimmen, welchem jene Kristalle einzureihen sind. Daß aber die flüssigen Kristalle gewöhnlich Tropfenform annehmen, ist eine Störung, bedingt durch die Wirkung der Oberflächenspannung, welche nicht dazu berechtigt, für solche verzerrte Aggregate, deren Moleküle zwar noch gesetzmäßig, aber nicht parallel gelagert sind, etwa ein neues System aufzustellen.

Der Lehmannschen Auffassung und Definition gegenüber erhebt sich die Frage, ob es nicht doch möglich sei, die von ihm entdeckten flüssigen Kristalle von dem, was man bisher allgemein unter einem Kristall verstand und wohl mit Recht auch fernerhin, entsprechend dem einmal herrschenden Sprachgebrauch, verstehen möchte, zu trennen. Vielleicht wird man sagen können, daß solche anisotrope Körper, bei welchen unter gewöhnlichen Verhältnissen, etwa in einer Lösung, die Oberflächenspannung nicht imstande ist, die Elastizität zu überwinden, zu den eigentlichen, festen (starren) oder fließenden, polyedrisch begrenzten Kristallen zu rechnen sind. Allerdings ergibt sich eine Schwierigkeit daraus, daß, wie Lehmann hervorhebt, die Oberflächenspannung fließender Kristalle je nach dem Medium, worin sie sich befinden, verschieden groß sein kann. Die fließenden Kristalle unterscheiden sich dann noch von den starren dadurch, daß mehrere derselben bei der Berührung infolge der Wirkung der Oberflächenspannung zu einem einheitlichen Kristall sich vereinigen. Oberflächenspannung im Verhältnis zur Elastizität so groß, daß sie dieselbe überwindet, wodurch die Substanz bei freier Bewegung zu Tropfen zusammenfließt, so wird man im Gegensatz zu den eigentlichen Kristallen von anisotropen oder kristallinischen Flüssigkeiten reden können. Während dann die amorphen festen Körper, welche physikalisch keine Richtungsunterschiede erkennen lassen, einen Gegensatz zu den eigentlichen Kristallen bilden, würden die gewöhnlichen, isotropen Flüssigkeiten in einem analogen Verhältnisse zu den anisotropen Flüssigkeiten stehen.

Nach C. Viola 1) lassen sich die sogenannten flüssigen Kristalle noch von einem anderen Gesichtspunkte aus von den festen Kristallen trennen. Der genannte Autor gibt folgende Definition eines Kristalles: "Man versteht unter Kristall einen homogenen Zustand (bzw. Körper), der für die Kohäsion anisotrop ist (dessen Kohäsion also mit der Richtung gesetzmäßig variiert)." Da nun flüssige Körper keine Kohäsionskräfte äußern, welche nach verschiedenen Richtungen verschieden sind, solche Fälle bis jetzt wenigstens nicht bekannt sind, so wären nach obiger Definition die flüssigen, anisotropen Körper nicht als Kristalle zu bezeichnen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) C. Viola, Grundzüge der Kristallographie, Leipzig, W. Engelmann 1904, S. 4.

Die festen Kristalle, welche den eigentlichen Gegenstand der vorliegenden Schrift bilden, zeigen, wie eingangs bemerkt wurde, bei normaler Ausbildung eine gesetzmäßige, von ebenen Flächen umschlossene Gestalt. Diese Gestalt kann jedoch bei den verschiedenen Kristallen eines und desselben Körpers, etwa eines bestimmten Minerals, wechseln, indem daran entweder verschiedene Formen bzw. Flächen oder ungleich entwickelte Kombinationen derselben Formen erscheinen. Diese Mannigfaltigkeit kann eine sehr große sein, ja die Durchmessung zahlreicher Kristalle hat zu der Erkenntnis geführt, daß die einzelnen Kristallformen eines und desselben Minerals nach Hunderten zählen können. Daß aber alle diese Formen unter sich in inniger Beziehung stehen, das wurde zuerst in vollkommener Weise von René Just Hauy nachgewiesen, dem scharfsinnigen Forscher, welcher der beschreibenden Kristallographie eigentlich schon für alle Zeiten ihre definitive Ausbildung gab, wenngleich wir uns heute für die von ihm behandelten Probleme einer anderen Ausdrucksweise bedienen.

Wir gehen, um die Beziehung zwischen den verschiedenen Formen bzw. Flächen eines Körpers darzustellen, von der allgemeinen Beobachtung aus, daß sich an den Kristallen gewisse Flächen in parallel laufenden Kanten schneiden oder doch, falls sie zum Durchschnitt gelangten, Kanten von gleicher Richtung bilden würden. Solche Flächen stellen eine Zone dar und jene Kantenrichtung die Zonenachse. Denkt man sich die zu einer Zone gehörigen Flächen hinreichend zusammengerückt, so würden sie sich sämtlich in der Zonenachse schneiden, d. h. ein Ebenenbüschel bilden. Eine und dieselbe Fläche kann nun zwei oder mehreren verschiedenen Zonen zugleich angehören und sie ist, da sie jedesmal der betreffenden Zonenachse parallel geht, schon durch die Zugehörigkeit zu zwei Zonen in ihrer Lage zu den übrigen Flächen vollkommen bestimmt. Schon zwei Flächen, welche nicht parallel gehen, bestimmen eine Zone, da sie sich direkt oder bei hinreichender Verlängerung in einer Kante schneiden.

Die geringste Zahl von ebenen Flächen, welche den Raum umschließen, also einen Körper bzw. Kristall begrenzen kann, ist vier, von welchen nicht drei zu einer Zone gehören dürfen. Sie bilden ein beliebiges Tetraeder. Geht man von einem solchen Tetraeder mit seinen sechs, je eine Zone bestimmenden Kanten aus, so kann man durch je eine solche Kante und parallel zu einer zweiten, nicht anstoßenden Kante, mit anderen Worten parallel zu zwei gegenüberliegenden Kanten, noch drei weitere Flächen legen, welche also durch ihre Zugehörigkeit zu zwei ursprünglichen Zonen des Tetraeders ihrer Lage nach vollständig bestimmt sind. Diese drei neuen Flächen schneiden sich aber ihrerseits wieder in drei Kanten, durch welche drei neue Zonen am Kristall bestimmt sind. In einer dieser neuen Zonen und einer der ersten sechs des ursprünglichen Tetraeders liegt wieder je eine weitere mögliche Fläche usf. Auf diese Weise kann man, von vier Grundflächen eines Kristalles ausgehend, nicht nur die übrigen. wirklich vorhandenen Flächen desselben, sondern auch alle an ihm überhaupt möglichen ableiten. Denn alle Flächen eines Kristalles wie auch der verschiedenen und ungleich ausgebildeten Kristalle desselben Körpers stehen untereinander in dem geschilderten Zonenverbande; es treten nur solche Flächen auf. welche unter Zugrundelegung derselben vier Flächen bzw. desselben Tetraeders zwei oder mehreren wirklich ausgebildeten oder möglichen Zonen angehören. Dieses Gesetz, das Zonengesetz, kann als das Grundgesetz der Kristallographie bezeichnet werden. Es wurde erkannt von Christian Samuel Weiss (1806), neben Hauy dem größten Kristallographen jener Zeit.

Unter der oft großen Zahl der durch das Zonengesetz verbundenen Flächen eines kristallisierten Körpers finden sich nun meist gewisse, welche zu den übrigen in gleichem Verhältnisse der Lage stehen, die man also als geometrisch gleichartige Flächen ansprechen kann. Indessen reicht hier die rein geometrische Betrachtung nicht aus, vielmehr muß zur Gleichheit der geometrischen Lage bei solchen Flächen das gleiche physikalische Verhalten des Kristalles auf denselben hinsichtlich der Härte, der Löslichkeit usw. hinzukommen, wenn man berechtigt sein soll, dieselben als gleichartig und zusammengehörig zu betrachten. So können z. B. die acht Flächen des Oktaeders sämtlich physikalisch gleichartig sein, sie können aber auch nur - jedesmal zu je vier - abwechselnd ein gleiches Verhalten zeigen. Im letzteren Falle sind die parallelen verschieden, und das scheinbare Oktaeder zerfällt in zwei ungleiche, wenn auch kongruente Tetraeder. Was nun die Zahl der zu einer einfachen Kristallform gehörigen Flächen betrifft, so herrscht darin bei den verschiedenen kristallisierten Körpern eine große Mannigfaltigkeit. Es gibt Formen, die Hexakisoktaeder, welche aus einem Komplex von 48 Flächen bestehen, und solche, welche nur von einer einzigen Fläche gebildet werden, indem im letzteren Falle selbst zwei parallel liegende Flächen des Kristalles sich physikalisch verschieden verhalten und weitere Flächen von gleicher Lage nicht vorhanden sind.

Wenn das Zonengesetz, wie wir sahen, die Herleitung aller möglichen Flächen eines Körpers gestattet, so erhebt sich die Frage, ob die Zahl jener Flächen in Wirklichkeit eine unbegrenzte sei, ob also die Natur eine unendliche Mannigfaltigkeit der Formen hervorbringe. Die Beantwortung dieser Frage ergibt sich aus einem zweiten Gesetze von allgemeiner Gültigkeit, welches zum Teil aus dem Zonengesetz mathematisch herleitbar ist, zum anderen Teil aber den Ausdruck von zahlreichen Einzelbeobachtungen darstellt. Es ist das Gesetz der einfachen rationalen Achsenschnitte, ein Gesetz, welches, wenngleich in einer anderen als der hier gewählten Form, zuerst von Hauv ausgesprochen wurde. Man wählt als sogenannte Achsen die Durchschnittslinien von drei nicht parallelen Flächen eines Kristalles, also drei sich schneidende Kanten 1). Diese Achsen werden mit a, b und c bezeichnet, die von ihnen eingeschlossenen Winkel mit  $\alpha (= b : c)$ ,  $\beta (= a : c)$  und  $\gamma (= a : b)$ . Legt man dann die sämtlichen übrigen Flächen durch ein und denselben Punkt einer dieser drei Achsen, so bringen sie auf den beiden anderen Achsen Abschnitte hervor, welche vom Achsenmittelpunkte, dem Durchschnittspunkte der drei Achsen aus gemessen, zueinander in rationalen Verhältnissen stehen, und zwar lassen sich diese Verhältnisse bei geeigneter Wahl der Achsen durch einfache, ganze oder gebrochene Zahlen darstellen. Darin liegt eine Beschränkung der Mannigfaltigkeit der Flächen eines Körpers, wenngleich der Formulierung des Gesetzes wegen des unbestimmten Begriffes der einfachen Zahlen ein gewisser Mangel anhaftet.

Indem man die Achsen so wählt, daß die gleichartigen, zu einer Kristallform gehörigen Flächen auch gleiche Lage zu den-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nur bei den Kristallen des hexagonalen Systems nimmt man vier Achsen an, wobei jedoch natürlich die auf drei, nicht in einer Ebene liegenden Achsen von einer Fläche hervorgebrachten Abschnitte genügen, um die Lage der Fläche zu bestimmen.

selben besitzen bzw. gleiche Achsenschnitte hervorbringen, und diese Achsenschnitte auf diejenigen einer Form als Grundform¹) bezieht, erhält man ein Mittel, die einzelnen Kristallformen durch Symbole zu bezeichnen.

Lange Zeit hindurch waren, insbesondere in Deutschland, die Naumannschen Symbole, welche wir als bekannt voraussetzen, die verbreitetsten, auch jetzt sind dieselben noch vielfach im Gebrauch. Weniger hatten die Weissschen Zeichen, welche einfach die direkten Achsenschnitte oder Parameter der Flächen wiedergeben, Eingang gefunden. In neuerer Zeit sind, namentlich in der wissenschaftlichen Literatur, die Millerschen Symbole, welche sich zur Rechnung besonders eignen, fast allgemein adoptiert. Die Millersche Bezeichnung schließt sich eng an die Weisssche an, indem sie von den Achsenschnitten oder Parametern einer Fläche ausgeht, indes nicht diese selbst, sondern die reziproken Werte der auf die Achsen bezüglichen Koeffizienten, die sogenannten Indices, enthält. Auch fallen die Zeichen für die einzelnen Achsen (die Buchstaben a, b und c) aus, es werden nur die Indices unmittelbar hintereinander geschrieben. Für alle dreiachsigen Systeme 2) geht man von den Achsen a, b und c aus, wovon a von vorn nach hinten, b von rechts nach links, c von oben nach unten verläuft. Die vordere Hälfte von a, die rechte von b und die obere von c (also die drei Halbachsen im vorderen. rechten, oberen Oktanten) bezeichnet man als positiv, die anderen Hälften als negativ, desgleichen die darauf bezüglichen Indices. Letztere werden im allgemeinen mit h, k, l bezeichnet. Sind nun bei einer Fläche die auf die Achsen a, b und c bezüglichen Koeffizienten m, n und r, so verhält sich

$$h:k:l = \frac{1}{m}:\frac{1}{n}:\frac{1}{r}$$
, also auch  $m:n:r = \frac{1}{h}:\frac{1}{k}:\frac{1}{l}$ 

Liegt z. B. eine Fläche im vorderen, rechten, oberen Oktanten, und kommt ihr das Weisssche Symbol a:2b:3c zu, so

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Die drei Achsenebenen bilden mit einer Fläche der Grundform ein Tetraeder, von welchem in der oben (S. 10) beschriebenen Art die übrigen kristallonomisch möglichen Flächen, entsprechend dem Zonengesetze, abgeleitet werden können.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Über die Ableitung der Millerschen Symbole im hexagonalen System siehe Abschnitt III.

verhält sich  $h:k:l=\frac{1}{1}:\frac{1}{2}:\frac{1}{3}$ . In diesem Verhältnis multipliziert man alle Glieder mit 6, dann geht es über in 6:3:2, und das Millersche Zeichen für die Fläche wird (632). Liegt die Fläche im vorderen, rechten, unteren Oktanten, so setzt man über den dritten Index das Minuszeichen und erhält dann (632).

Einer Fläche der Grundform kommt offenbar das Zeichen (111) zu. Geht eine Fläche einer oder zwei Achsen parallel, so daß der betreffende Koeffizient  $\infty$  wird, so erscheint im Millerschen Symbol an der betreffenden Stelle der Index  $0 \left( = \frac{1}{\infty} \right)$ . Eine Fläche des Rhombendodekaeders erhält z. B. das Zeichen (110), eine solche des Würfels (100).

Will man alle entsprechend gelegenen Flächen, welche zu einer und derselben Kristallform gehören, zusammenfassen, so schreibt man die Indices einer dieser Flächen in einer gebrochenen Klammer, also im allgemeinen  $\{h\,k\,l\}$ . Während also z. B. die acht Flächen des Oktaeders der Reihe nach die Symbole erhalten (111) (111) (111) (111) (111) (111) (111), schreibt man sie in ihrer Gesamtheit als vollständige Kristallform  $\{111\}$ .

Wenn eine Zone die beiden Flächen (hkl) und  $(h_1 k_1 l_1)$  enthält, so läßt sich leicht bestimmen, ob eine dritte Fläche  $(h_2 k_2 l_2)$  ebenfalls dieser Zone angehört oder nicht. Man berechnet zunächst die sogenannten Indices der Zone [uvw], wobei  $u=kl_1-lk_1$ ,  $v=lk_1-kl_1$ ,  $w=hk_1-kl_1$ . Dann ist, falls  $(h_2 k_2 l_2)$  derselben Zone angehört:  $uh_2+vk_2+wl_2=0$ . Hätte eine zweite Zone das Symbol  $[u_1v_1w_1]$ , so würde dasjenige einer weiteren Fläche  $(h_3 k_3 l_3)$ , welche den beiden Zonen [uvw] und  $[u_1v_1w_1]$  zugleich angehört, hierdurch bestimmt sein und nach folgenden Gleichungen berechnet werden:  $h_3=vw_1-wv_1$ ,  $k_3=wu_1-uw_1$ ,  $l_3=uv_1-vu_1$ .

Eine dritte Art der Flächenbezeichnung wurde von V. Goldschmidt eingeführt und in den zahlreichen Schriften des genannten Autors und den Arbeiten seiner Schüler benutzt. Bei diesen Symbolen, welche im Wesen nicht sehr von den Millerschen verschieden sind, ist der dritte Index der letzteren stets = 1 gesetzt und weggelassen, das Goldschmidtsche allgemeine Zeichen pq ist also  $= \frac{h}{l} \frac{k}{l}$ . Ist p=q, so setzt man p nur

einmal. Eine Schwierigkeit ergibt sich für die Prismen  $\{h \, k \, 0\}$ , wobei h größer oder kleiner als k sein kann. Hier würde nämlich sowohl p als auch q stets  $\infty$  sein. Man schreibt nun, wenn h > k,  $p \, q = \frac{h}{k} \, \infty$  oder  $p \, \infty$ , sowie, wenn h < k,  $p \, q = \infty \, \frac{k}{h}$  oder  $\infty \, q$ . So erhält man folgende Symbole:

Miller .	Goldschmidt	Miller	Goldschmidt
{001}	0 (statt 00)	{h0l}	<b>p</b> 0
{010}	`0 ∞	{ o <b>k</b> l }	0 q
{100}	∞ 0	$\{h \ k \ l\}$	$p\bar{q}$
$\{h \ k \ 0\}$	$p \infty, \infty_q$	. ,	

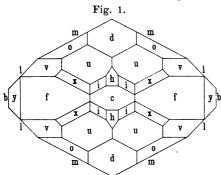
Beispiele:  $\{310\} = 3 \, \infty$ ,  $\{230\} = \infty \, \frac{3}{2}$ ,  $\{102\} = \frac{1}{2} \, 0$ ,  $\{035\} = 0 \, \frac{3}{5}$ ,  $\{221\} = 2$ ,  $\{233\} = \frac{2}{3} \, 1$ .

Um die Lage einer Fläche pq in den vier oberen Oktanten auszudrücken, bezeichnet man p oder q als positiv (ohne Vorzeichen) oder als negativ mit übergesetztem Minuszeichen. So erhält man:

vorn rechts 
$$p q$$
 hinten rechts  $p q$  , links  $p q$  , links  $p q$ 

Die parallelen Flächen der vier unteren Oktanten erhalten noch ein Minuszeichen unter dem Symbol, z. B.  $p\bar{q}$ .

Um eine Übersicht über die verschiedenen Formen und Zonen eines kristallisierten Körpers und einen tieferen Einblick



in die zwischen denselben herrschenden Beziehungen zu gewinnen, endlich auch zum Zwecke der Kristallberechnung bedient man sich der Projektionen, bei welchen sämtliche Flächen durch in einer Ebene liegende Linien oder Punkte dargestellt werden. Im Gebrauch sind

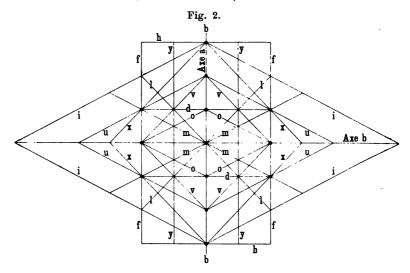
drei Arten, die Linearprojektion, die gnomonische und die sphärische oder stereographische Projektion. Als Beispiel, um

daran diese drei Projektionsmethoden zu erläutern, wählen wir den in Fig. 1 dargestellten, in der zur Basis c senkrechten Richtung gesehenen Kristall von Topas. Derselbe gehört der holoedrischen Klasse des rhombischen Systems an; sein Achsenverhältnis ist a:b:c=0.529:1:0.954. An diesem Kristall treten folgende Formen auf:

	Weiss	Naumann	Miller	Goldschmidt
c	∞ a : ∞ b : c	0 P	{001}	0
b	∞ a:b:∞ c	ω ρ΄ ω	{010}	0 00
m	$a:b:\infty c$	∞ <b>P</b>	{110}	<b>o</b> o
ı	$a:\frac{1}{2}b:\infty c$	ω ř2	{120}	oo 2
d	$a: \infty b: c$	$\bar{P} \infty$	{101}	10
h	$3a:\infty b:c$	$\frac{1}{3}\bar{P} \infty$	{103}	$\frac{1}{3}$ 0
f	∞ a:b:c	P̃ω	{011}	01
y	$\infty a : \frac{1}{2}b : c$	2 P ∞	{021}	02
0	a : b : c	P	{111}	1
16	2a:2b:c	$\frac{1}{2}P$	{112}	$\frac{1}{2}$
i	3 a : 3 b : c	$\frac{1}{3}P$ $P_2$	{113}	$\begin{array}{c} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{3} \end{array}$
v	2 a : b : c	$  \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \  $	{122}	$\frac{1}{9}$ 1
$\boldsymbol{x}$	$3 a: \frac{3}{2}b:c$	$\frac{2}{3} \check{P} 2$	{123}	$\begin{array}{c} \frac{1}{2} 1 \\ \frac{1}{3} \frac{2}{3} \end{array}$

1. Bei der Anfertigung einer Linearprojektion (auch Quenstedtsche Projektion genannt) denkt man sich alle Flächen durch einen Punkt gelegt und hierauf sämtlich von einer außerhalb dieses Punktes liegenden Ebene, der Projektionsebene, geschnitten; die Spuren der Flächen auf letzterer liefern alsdann die Projektion. In Fig. 2 (a. f. S.) seien alle Flächen als durch den Endpunkt der Vertikalachse c gelegt gedacht; die Projektionsebene entspreche der Basis. Je zwei parallele Flächen fallen zusammen und die zur Vertikalachse parallelen Flächen (b, m, l) schneiden sich in dieser Achse, weshalb sie in der Projektion als vom Mittelpunkt derselben ausstrahlende Linien erscheinen. Alle übrigen Flächen werden so eingetragen, daß man auf den in der Projektionsebene liegenden Achsen a und b die betreffenden Parameter, entsprechend den obigen Weissschen Symbolen (mit einfacher Achse c) abträgt und die Endpunkte verbindet bzw. die Ver bindungslinie beliebig - bis zum Durchschnitt mit anderen Projektionslinien — verlängert. Bei den Makro- und Brachydomen (d, h, f, y) liegt der auf die Achse b bzw. a bezügliche Schnittpunkt im Unendlichen, die betreffenden Sektionslinien gehen also dieser Achse parallel. Parallel zu den Sektionslinien der Brachydomen geht diejenige von b {010}, sie fällt mit der Achse a zusammen; die Linien m gehen parallel den Linien o, diejenigen l den Linien v.

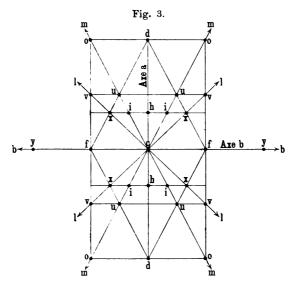
Die zu einer Zone gehörenden Flächen schneiden sich, da sie alle durch einen Punkt, hier den Endpunkt der Achse c, gelegt sind, in einer Linie, der Zonenachse, welche entweder der Pro-



jektionsebene parallel läuft oder dieselbe in einem Punkte, dem Zonenpunkt, trifft. Im ersteren Falle sind natürlich auch alle Sektionslinien der Zone parallel, die Flächen schneiden sämtlich die Achsen a und b in gleichem Verhältnis. Solche Zonen sind hier diejenigen der Makrodomen und der Brachydomen, ferner die Zonen m, o, u, i und l, v, x in je zwei gegenüberliegenden Quadranten der Fig. 2. Im anderen Falle strahlen die Sektionslinien der Zone vom Zonenpunkte derselben aus; als Zonenpunkt ist schon jeder Schnittpunkt zweier Sektionslinien zu betrachten. In Fig. 2 sind die besonders ausgeprägten Zonen (vgl. Fig. 1) durch stärkere Punkte hervorgehoben. Die Lage einer Fläche ist

dadurch bestimmt, daß sie zwei Zonen angehört; wenn also ihre Sektionslinie durch zwei bekannte Zonenpunkte geht, so kann ihr Symbol hieraus leicht berechnet werden. Auch gestattet eine hinreichend genau konstruierte Linearprojektion, die Symbole direkt abzulesen.

2. Die gnomonische, insbesondere von V. Goldschmidt angewandte Projektion beruht darauf, daß man von einem Punkte im Innern des Kristalles Senkrechte auf die Flächen desselben



fällt und diese Senkrechten die Projektionsebene schneiden läßt; die Schnittpunkte bilden die Projektion [s. Fig. 3 1), wo die Basis wieder Projektionsebene ist]. Die Projektionspunkte derjenigen Flächen, welche zur Bildebene senkrecht stehen (hier m, b und l), fallen dabei ins Unendliche, weil die betreffenden Normalen jener Ebene parallel laufen. Diese Flächen werden durch nach der entsprechenden Richtung zeigende Pfeile angedeutet. Die Koordinaten  $p_0$  und  $q_0$  der Projektionspunkte für die Grundform o, bezogen auf die in die Bildebene eingetragenen Achsen a und b,

<sup>1)</sup> In den Figuren 2 und 3 wurde für die Achsen die gleiche absolute Länge gewählt.

Baumhauer, Entwickelung der Kristallographie.

haben hier — falls die Entfernung jener Ebene vom Achsenmittelpunkte gleich der Achse c ist — folgende Werte:  $p_0 = \frac{c^2}{a}$  und  $q_0 = \frac{c^2}{b}$ . Für b = 1 ergibt sich  $\frac{c^2}{a}$  und  $c^2$ , demnach  $p_0: q_0 = \frac{1}{a}: 1$ . Man erhält die Projektionspunkte der übrigen Flächen, indem man, entsprechend dem Goldschmidtschen Symbol pq, die Strecken  $p \cdot p_0$  und  $q \cdot q_0$  auf den Achsen a und b abträgt und durch die Endpunkte zu jenen Achsen Parallele zieht; letztere schneiden sich im gesuchten Projektionspunkte (so ist z. B. für  $x\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3}\right): p \cdot p_0 = \frac{1}{3} \cdot cd$  und  $q \cdot q_0 = \frac{2}{3} \cdot cf$ ). Die Punkte der Makrodomen fallen in der Figur auf die Achse a, die der Brachydomen auf die Achse b, weil hier q bzw. p = 0 ist.

Alle zu den Flächen einer Zone gehörigen Projektionspunkte liegen auf einer geraden Linie; eine solche Zonenlinie wird durch Verbindung zweier Punkte erhalten. Die Lage einer Fläche ist bestimmt dadurch, daß ihr Projektionspunkt zwei bekannten Zonen angehört, also den Durchschnittspunkt der betreffenden Zonenlinien bildet. Hieraus kann ihr Symbol leicht berechnet werden. In Fig. 3 sind diejenigen Linien ausgezogen, welche den auch in Fig. 2 besonders hervorgehobenen Zonen entsprechen.

Die gnomonischen Projektionen geben ein klares Bild der Anordnung der Flächen eines Kristalles, sie eignen sich vorzüglich zum Studium der Zonenbildung und der Verteilung der Flächen innerhalb der einzelnen Zonen. Ganz besonders werden sie von Goldschmidt als Grundlage zu solchen Studien benutzt<sup>1</sup>).

3. Die zurzeit am meisten angewandte Art der Projektion ist die sphärische oder stere ographische (auch als Millersche bezeichnet). Hierbei denkt man sich zunächst den Kristall in den Mittelpunkt einer Kugel gerückt, von welchem aus Senkrechte auf die einzelnen Flächen gefällt und bis zum Durchschnitt mit der Kugelfläche verlängert werden. Die dort erzeugten Schnittpunkte bezeichnet man als Flächenpole. Die zu einer Zone gehörigen

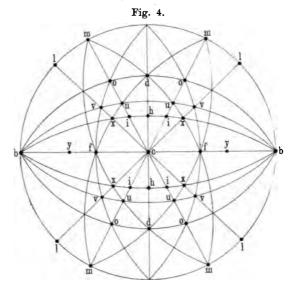
<sup>1)</sup> Namentlich hervorzuheben sind hier die von dem genannten Autor herausgegebenen kristallographischen Projektionsbilder, Berlin 1887.

Flächenpole liegen auf einem größten Kreise der Kugel. Der von den Normalen zweier Flächen gebildete Winkel (das Supplement des betreffenden inneren Flächenwinkels), derselbe, welcher auch bei der goniometrischen Messung direkt abgelesen wird, erscheint in Gestalt des zwischen den beiden Polen befindlichen Bogens.

Von dieser Kugelfläche (bzw. von einer Kugelhälfte) mit den darauf befindlichen Flächenpolen wird nun eine Abbildung in der Als Projektionsebene wählt man eine durch Ebene entworfen. den Mittelpunkt der Kugel gehende Ebene, welche senkrecht zur Achse einer besonders wichtigen Zone des Kristalles steht. Der größte Kreis, in welchem diese Ebene die Kugel schneidet, wird Grundkreis genannt; auf seine Ebene projiziert man die eine der beiden durch den Grundkreis getrennten Hälften der Kugel. Hierbei denkt man sich das Auge in den vom Grundkreise um 900 abstehenden Punkt der Kugelfläche gerückt, so daß die Verbindungslinie des Augenpunktes mit dem Kugelmittelpunkte auf der Bildebene senkrecht steht. Die Verbindungslinien des Augenpunktes mit den Flächenpolen der gegenüberliegenden Kugelhälfte durchstechen die Bildebene und erzeugen darauf die Projektionspunkte der einzelnen Flächen. Diese Projektion liefert demnach gewissermaßen die Innenansicht einer Kugelhälfte. Auf der Peripherie des Grundkreises liegen die Projektionspunkte aller Flächen der oben erwähnten Zone, deren Achse zum Grundkreise senkrecht steht. Man kann natürlich auch die zweite Hälfte der Kugel auf die gleiche Ebene projizieren, indem man von dem Punkte der Kugeloberfläche, welcher dem ersten Augenpunkt entgegengesetzt ist, Gerade nach den Flächenpolen der zweiten Kugelhälfte zieht. In der bildlichen Darstellung fällt die Projektionsebene mit der Ebene des Papiers zusammen, der Augenpunkt liegt also in der Entfernung gleich dem Radius des Grundkreises über oder unter dieser Ebene und senkrecht über dem Mittelpunkte des Kreises. Will man die ganze Kugel projizieren, so deutet man wohl durch verschiedene Bezeichnung der Flächenpunkte an, ob die betreffenden Flächen der oberen oder der unteren Hälfte angehören (x für die oberen, ) für die unteren Flächen; vgl. die Gadolinschen Projektionen im folgenden Abschnitt).

Als Beispiel für eine stereographische Projektion wählen wir wieder den in Fig. 1 abgebildeten Topaskristall, dessen Projektion

auf die zur Basis parallele, also hier zur Prismenzone senkrechte Ebene Fig. 4 darstellt. Auf dem Grundkreise liegen demnach die Flächenpunkte von b, m und l. Die Punkte derjenigen Zonen, deren Achsen der Ebene des Grundkreises parallel gehen, liegen auf einem Durchmesser dieses Kreises. Andererseits ist es eine Eigentümlichkeit der sphärischen Projektion, daß die Punkte aller anderen Zonen jedesmal auf einem Kreisbogen liegen, welcher den Grundkreis in den Endpunkten eines Durchmessers desselben



schneidet (diese beiden Punkte entsprechen zugleich zwei vorhandenen oder möglichen Flächen der betreffenden Zone). Kennt man deshalb für eine Zone diesen Durchmesser und dazu einen weiteren ihr angehörigen Flächenpunkt, oder allgemein drei Projektionspunkte derselben, so kann man leicht den Bogen konstruieren, welcher die Zone darstellt. In unserer Figur sind wiederum dieselben Zonen, wie in den beiden vorhergehenden Projektionen, durch Zonenlinien besonders hervorgehoben. Der Projektionspunkt einer Fläche, welche zwei oder mehreren solchen Zonen zugleich angehört, bildet den Durchschnittspunkt der betreffenden Zonenlinien bzw. Zonenkreise. Eine derartige Millersche Projektion bildet zugleich eine Darstellung eines

Netzes von sphärischen Dreiecken in der Ebene. Die Eckpunkte dieser Dreiecke sind die Pole je dreier möglicher Kristallflächen. Ihre Seiten entsprechen den Normalenwinkeln zwischen je zwei Flächen (Flächenwinkeln), und ihre Winkel den Supplementen der ébenen Winkel (Kantenwinkel), welche von den Durchschnitten je zweier Flächen mit der dritten — deren Pol den betreffenden Eckpunkt bildet — auf dieser eingeschlossen werden. Da nun von den sechs Stücken eines sphärischen Dreiecks aus drei bekannten die übrigen berechnet werden können, so bildet eine stereographische Projektion, nachdem man eine genügende Anzahl von Normalenwinkeln durch Messung bestimmt hat, auch in vorläufiger Skizze eine vortreffliche Grundlage und ein wesentliches Hilfsmittel zur Berechnung der Kristalle. (Hinsichtlich der Ableitung der Zonensymbole aus den Flächensymbolen und umgekehrt vgl. S. 13.)

Entsprechend seiner oben (S. 8) erwähnten Definition eines Kristalles gibt C. Viola folgende, von der gewöhnlichen etwas abweichende Entwickelung der Kristallformen. Er geht davon aus, daß die Flächen eines Kristalles senkrecht zu den Richtungen geringerer Kohäsion in demselben stehen, daß also ein Kristall im allgemeinen diejenige Form annimmt, welche durch die zu den Kohäsionsminima senkrechten Flächen (oft Spaltungsrichtungen) bestimmt ist. Ein Kristall wächst nach den verschiedenen Richtungen proportional zu den nach diesen Richtungen herrschenden Kohäsionskräften. Deshalb müssen, wie leicht einzusehen ist, die zu den Kohäsionsmaxima normalen Flächen hinsichtlich ihrer Ausdehnung am Kristall gegen die anderen zurückbleiben. Die zu den hauptsächlichsten Kohäsionsminima senkrechten Flächen sind hingegen am stärksten entwickelt und treten am häufigsten auf; sie bilden die sogenannte Grundgestalt der Die drei kleinsten oder Hauptminima der Kohäsion eines Kristalles c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub> und c<sub>3</sub> werden ihrem Größenverhältnisse nach in folgender Weise bestimmt. Man fällt in dem von den drei entsprechenden Hauptflächen (100), (010), (001) gebildeten vorderen, oberen, rechten Oktanten vom Eckpunkte aus auf die Fläche der Grundform (111) eine Senkrechte. Die von einem Punkte dieser Senkrechten auf jene drei Flächen herabgelassenen

Normalen stellen das Verhältnis der Kohäsionsminima  $c_1:c_2:c_3$ des Kristalles dar. Die von denselben gebildeten Winkel sind  $\alpha_1 = c_2 : c_3$ ,  $\alpha_2 = c_1 : c_3$ ,  $\alpha_3 = c_1 : c_2$ . Alle anderen Minima der Kohäsion und damit auch die dazu senkrechten Flächen können nun aus den drei Hauptminima dadurch abgeleitet werden, daß man die letzteren vom gemeinsamen Anfangspunkte aus auf ihren Richtungen abträgt, je ein Vielfaches davon nimmt und nach der Methode der Zusammensetzung der Kräfte daraus die Resultierende bildet. Diese ist die Normale zu der betreffenden neuen Man bezeichnet mit  $h_1 cdot c_1$ ,  $h_2 cdot c_2$  und  $h_3 cdot c_3$  die Vielfachen von  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$ , aus welchen man das neue Minimum ableitet;  $h_1$ ,  $h_2$  und  $h_3$  sind rationale Zahlen und entsprechen den Millerschen Indices,  $(h_1 \ h_2 \ h_3)$  bildet das Symbol der Fläche. Die Lage derselben in den einzelnen Oktanten wird, wie bei den Millerschen Symbolen, eventuell durch über die Indices gesetzte Minuszeichen angegeben.

Das Verhältnis der drei Hauptminima und der Winkel  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  zu den auf (100) (010) (001) und (111) bezogenen kristallographischen Achsen  $\alpha$ , b und c, sowie den Achsenwinkeln  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  wird durch folgende Proportionen ausgedrückt:

$$c_1 : c_2 : c_3 = \frac{\sin \alpha}{a} : \frac{\sin \beta}{b} : \frac{\sin \gamma}{c}$$
$$a : b : c = \frac{\sin \alpha_1}{c_1} : \frac{\sin \alpha_2}{c_2} : \frac{\sin \alpha_3}{c_3}$$

Es ist übrigens zu bemerken, daß Goldschmidt seine Symbole in ganz analoger Weise, wie hier dargestellt, abgeleitet hat. Doch faßt er dabei die Flächennormalen lediglich als die Richtungen der flächenbildenden Kräfte auf. Auch die Millerschen Symbole sind auf die gleiche Anschauung zurückzuführen.

### Zweiter Abschnitt.

# Kristallklassen und Pseudosymmetrie.

Die Kristalle werden nach der Art, wie die an ihnen auftretenden Flächen angeordnet sind, d. i. nach den Symmetrieverhältnissen ihrer Formen, in eine Anzahl von Klassen eingeteilt. Obgleich nun die Tatsache, daß es, entsprechend dem durch die Erfahrung gewonnenen Gesetze der rationalen Achsenschnitte, 32 und nur 32 verschiedene Kristallklassen geben kann, schon vor langer Zeit durch Chr. Hessel (1830), dann durch Bravais (1851) und besonders durch Gadolin (1867) erwiesen worden war, drang die Würdigung derselben doch nur langsam und spät im Kreise der Kristallographen und Mineralogen durch. Die anschauliche Naumannsche Klassifikation der Kristallformen blieb vorerst die herrschende, obgleich schon Gadolin gezeigt hatte, daß mehrere von Naumann adoptierte Klassen innerhalb der betreffenden Kristallsysteme unmöglich seien bzw. mit anderen Klassen zusammenfallen. Andererseits befanden sich unter den 32 möglichen Klassen 10, von welchen man bis dahin kein Beispiel angetroffen hatte; ihre Zahl ist inzwischen auf 3 herabgegangen. Man bedient sich auch heute noch vielfach der Naumannschen Ableitung der verschiedenen Kristallklassen, sowie der Naumannschen Namen und Symbole der Formen, und es läßt sich auch nicht leugnen, daß der ersteren eine gewisse innere Berechtigung zukommt, worauf an anderer Stelle kurz eingegangen werden soll. Indessen konnte doch erst die volle Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften der Kristalle zur Erkenntnis der wahren Bedeutung der einzelnen Kristallklassen führen. Infolge des eingehenden und umfassenden Studiums des physikalischen Verhaltens der Kristalle gelangte man dahin, jede

Kristallklasse als selbständig und von den anderen unabhängig zu betrachten, wobei es jedoch berechtigt erscheint, nach gewissen gemeinsamen Symmetrieeigenschaften mehrere derselben zu den "Kristallsystemen", wie es bisher geschah, zusammenzufassen. Im folgenden sei eine kurze Darstellung der Symmetrieverhältnisse und der gegenseitigen Beziehungen der 32 Kristallklassen gegeben, wobei neben der Millerschen auch die Naumannsche Bezeichnung der Formen zur Anwendung kommen soll.

Zunächst seien einige wichtige Definitionen vorausgeschickt. Als Symmetrie eines Kristalles bezeichnet man die Regelmäßigkeit, welche sich in der Zahl und Anordnung der an ihm auftretenden gleichartigen (d. i. zu einer einfachen Form gehörigen) Flächen zu erkennen gibt. Dabei nehmen wir an, daß auch die flächenreichsten Formen, welche der betreffende Kristall darbieten kann, an demselben vertreten seien. Denn da die flächenärmeren Formen (als Grenzformen flächenreicherer Gestalten) mehreren Klassen desselben Kristallsystems gemeinsam sind, so reichen sie allein zur Bestimmung des Symmetriegrades der betreffenden Klasse nicht aus. Solche einfachere Formen entstehen gleichsam aus verschiedenartigen komplizierteren, wenn das Verhältnis gewisser Achsenschnitte zu denjenigen der Grundform den Grenzwert 1 oder o erreicht. So gehört der Würfel sämtlichen fünf Klassen des regulären Systems an, und doch ist er dabei jedesmal als Grenzform einer anderen flächenreicheren Gestalt aufzufassen.

Will man die Symmetrie eines Kristalles ermitteln, so kommt es also darauf an, zu untersuchen, in welcher Weise sich gleichartige Flächen an demselben wiederholen.

Eine solche Wiederholung kann zunächst stattfinden, indem zu jeder Fläche eine parallele Gegenfläche vorhanden ist; man sagt dann, der Kristall besitze ein Zentrum der Symmetrie. Ein solches Symmetriezentrum ist zu definieren als ein Punkt innerhalb des regelmäßig ausgebildeten Kristalles, in welchem alle durch den Kristall gelegten und von den Flächen des Kristalles begrenzten Geraden halbiert werden. Als regelmäßig ausgebildet wird ein Kristall bezeichnet, wenn alle daran auftretenden, zu einer und derselben Form gehörigen Flächen jedesmal unter sich gleich stark entwickelt sind. Ferner kann sich eine Fläche auf die Art wiederholen, daß eine zweite, auch eine dritte usw., zu

ihr jedesmal nach einer Ebene symmetrisch, d. h. spiegelbildlich gleich angeordnet ist; jene Ebenen bezeichnet man als Symmetrieebenen. Endlich können gleichartige Flächen so orientiert sein, daß jede einzelne durch eine Drehung des Kristalles um eine Achse, entsprechend einer Kantenrichtung, in die Lage einer anderen übergeführt wird. Dabei kommt dann der ganze Kristall mit seiner ursprünglichen Lage zur Deckung, weshalb man jene Achsen Deckachsen (Symmetrieachsen) nennt. Und nun folgt, wie Gadolin auf einfache Weise bewies, aus dem Gesetz der rationalen Achsenschnitte, daß es nur zwei-, drei-, vier- und sechszählige Deckachsen bei den Kristallen geben kann, d. h. solche, bei welchen die Deckung jedesmal nach einer Drehung um 180, 120, 90 oder 600 eintritt. Findet eine vollständige Deckung erst nach der Drehung um 120 bzw. 1800 statt, während schon nach einer Drehung um 60 bzw. 90° eine Deckung eintritt, wenn man sich den Kristall zugleich nach einer zur Achse senkrechten Ebene gespiegelt denkt (wobei dann das Spiegelbild an die Stelle des Kristalles tritt), so bezeichnet man die Achse als eine (sechs- oder vierzählige) Spiegelachse (auch als Achse der zusammengesetzten Symmetrie) 1).

Die angegebenen verschiedenen Arten der Flächenwiederholung, die sogenannten Symmetrieelemente, bedingen nun, indem sie für sich oder mannigfaltig kombiniert an dem Bau des Kristalles gleichsam tätig erscheinen, den Grad der Symmetrie desselben. Alle denkbaren Fälle führen zu 31 möglichen Kristall-klassen, zu welchen als 32. diejenige hinzukommt, welche kein einziges Symmetrieelement besitzt, bei welcher also nur das Zonengesetz bzw. das Gesetz der rationalen Achsenschnitte gilt und jede einzelne Kristallfläche für sich schon eine selbständige Form darstellt.

Besonders wichtige und anschauliche Symmetrieelemente sind die Symmetrieebenen. Dennoch ist zu beachten, daß von den 32 möglichen Kristallklassen fast die Hälfte, nämlich 14, jeder Symmetrieebene entbehren. Noch weniger häufig wird ein Zentrum der Symmetrie angetroffen, 21 Klassen besitzen ein solches

<sup>1)</sup> Es ist leicht einzusehen, daß alle Kristalle mit einer zwei-, vier- oder sechszähligen Deckachse und dazu seukrechten Symmetrieebene oder mit einer sechszähligen Spiegelachse ein Zentrum der Symmetrie besitzen.

nicht. Andererseits findet man bei fast allen Klassen eine oder mehrere Deck- bzw. Spiegelachsen, eine Tatsache, auf deren Bedeutung für die Entwickelung der möglichen Kristallklassen wir weiter unten zurückkommen werden.

Die 32 Kristallklassen faßt man zu 6 Kristallsystemen zusammen. Das reguläre System, welches wir im folgenden zuerst besprechen, umfaßt 5 Klassen, welche durch das Vorhandensein von drei gleichen vier- oder zweizähligen Deckachsen bzw. vierzähligen Spiegelachsen charakterisiert sind. Im hexagonalen System gibt es 12 Klassen, denen eine einzige sechszählige Deckbzw. Spiegelachse oder eine einzige dreizählige Deckachse zukommt, im tetragonalen oder quadratischen System 7 Klassen, welche eine einzige vierzählige Deck- oder Spiegelachse besitzen. Im rhombischen System hat man 3 Klassen, von welchen zwei drei aufeinander senkrechte, ungleichwertige, zweizählige Deckachsen besitzen, während der dritten eine solche Achse nebst zwei in dieser Achse unter 90° sich schneidenden Symmetrieebenen zu-Das monokline System umfaßt ebenfalls 3 Klassen; kommen. sie sind charakterisiert durch eine zweizählige Deckachse und eine dazu normale Symmetrieebene, oder durch eins dieser Symmetrieelemente allein. Endlich bilden die beiden Klassen, welchen nur ein Zentrum der Symmetrie zukommt oder auch dieses fehlt. das trikline Kristallsystem.

Einige Autoren, so z. B. v. Groth in seiner physikalischen Kristallographie, trennen die (7) Klassen mit einer sechszähligen Spiegelachse oder dreizähligen Deckachse vom hexagonalen Systeme ab und vereinigen sie zu einem besonderen, dem trigonalen Kristallsystem. Dabei wählt man als Kristallachsen die drei Polkanten einer (offenen) trigonalen Pyramide, welche zur hexagonalen Hauptachse unter gleichem Winkel geneigt sind und den Polkanten eines positiven Rhomboeders erster Art entsprechen. v. Groth bemerkt übrigens selbst, "daß die Trennung der trigonalen und hexagonalen Kristalle in zwei Systeme einer gewissen Willkür unterliegt, und daß die verschiedenen Klassen derselben in einer näheren Beziehung zueinander stehen, als diejenigen irgend zweier anderen Systeme".

Man kann bei der systematischen Besprechung der zu den obigen sechs Abteilungen gruppierten Kristallklassen auf zweierlei Weise verfahren. Man beginnt entweder mit den höchstsymmetrischen Klassen bzw. dem regulären System und gelangt durch Abbau der Symmetrie zu den weniger symmetrischen (Naumann-Zirkel, Bauer), oder man geht von der asymmetrischen Klasse des triklinen Systems aus und entwickelt durch Hinzufügung immer weiterer Symmetrieelemente die übrigen (Tschermak, v. Groth). Wir schlagen zunächst den ersten Weg ein, werden dann aber auch den anderen betreten.

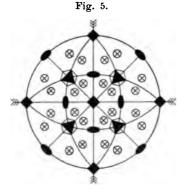
## I. Reguläres System.

Die fünf Klassen dieses Systems sind durch drei gleiche, aufeinander senkrechte, vier- oder zweizählige Deckachsen (bzw. vierzählige Spiegelachsen), auch durch vier gleiche dreizählige Deckachsen (bzw. sechszählige Spiegelachsen) charakterisiert.

1. Hexakisoktaedrische oder regulär-holoedrische Klasse. Die Formen derselben besitzen den höchsten, an einem kristallographischen Polyeder möglichen Symmetriegrad. Dies ergibt sich daraus, daß eine Erhöhung der Zahl der hier vorhandenen Symmetrieelemente (Symmetrieebenen oder Deckachsen) zu

einer Anordnung der Flächen führen würde, welche im Widerspruch mit dem die Kristalle beherrschenden Gesetz der rationalen Achsenschnitte stände. Deshalb hat man auch hier die höchste Zahl von gleichartigen Flächen einer Kristallform, nämlich 48.

Drei gleiche, aufeinander senkrechte, sogenannte Hauptsymmetrieebenen und sechs gewöhnliche, welche die von den ersteren gebildeten Winkel halbieren, bedingen drei aufeinander



senkrechte, vierzählige Deckachsen (zugleich kristallographische Achsen), sechs deren Winkel halbierende zweizählige und vier, zu den drei ersten gleich geneigte, dreizählige Deckachsen; die letzteren sind hier gleichzeitig sechszählige Spiegelachsen. Die vierzähligen Achsen stehen normal zu den Flächen des Würfels, die zweizähligen zu denen des Rhombendodekaeders, die dreizähligen

zu den Oktaederflächen. Die ersteren werden als gleiche kristallographische Achsen sämtlich mit a bezeichnet.

Die neun Symmetrieebenen teilen den Raum in 48 gleiche Teile; diese werden besetzt von den 48 Flächen eines Hexakisoktaeders  $\{hkl\} = mOn$  (z. B.  $\{321\} = 3O\frac{3}{2}$ , hier wie im folgenden h > k > l), welche paarweise parallel sind (Zentrum der Symmetrie) 1). Aus dieser allgemeinsten Form gehen die übrigen sechs dieser Klasse hervor, wenn je 2, 4, 6 oder 8 Flächen, welche benachbarten Räumen angehören, entsprechend den herrschenden Symmetrieverhältnissen in ein Niveau fallen. Dies findet statt, wenn die Indices bzw. die Koeffizienten des Hexakisoktaedersymbols einander gleich werden oder gewisse Grenzwerte erreichen. So entstehen:

Ikositetraeder		$\{hkk\} m Om (24)$
Triakisoktaeder .		$\{hhl\}mO(24)$
Tetrakishexaeder .		$\{hk0\} \propto On (24)$
${\bf Rhomben dodekaeder}$		$\{110\} \propto O(12)$
Oktaeder		$\{111\}\ O\ (8)$
Hexaeder (Würfel)		$\{100\} \propto O \propto (6)$

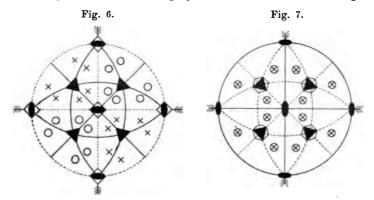
Die eingeklammerten Zahlen geben die Zahl der Flächen an. Vorstehende Fig. 5 stellt nach Gadolin die Symmetrieverhältnisse dieser Klasse dar. In sphärischer, doppelseitiger Projektion auf eine Würfelfläche sind die Flächen eines Hexakisoktaeders verzeichnet und zwar durch × die oben, durch O die auf der Unterseite gelegenen (hier also durch S jedesmal zwei Flächen). Zwei Durchmesser und der Grundkreis geben die Lage der drei Hauptsymmetrieebenen, entsprechend den Würfelflächen, an; zwei weitere Durchmesser, sowie vier Kreisbogen bezeichnen die sechs übrigen Symmetrieebenen, welche den Flächen des Rhombendodekaeders (Dodekaeders) parallel gehen.

Die Schnittpunkte der vierzähligen Deckachsen mit der Kugelfläche sind in der Gadolinschen Projektion durch Quadrate, die der zweizähligen durch Ellipsen und endlich die der dreizähligen Deck- bzw. sechszähligen Spiegelachsen durch in ein

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> Durch Umstellung der Indices bei gleichbleibender Reihenfolge der Achsen und eventuell übergesetzte Minuszeichen erhält man die Symbole für die verschiedenen Flächen eines Hexakisoktaeders, z. B. (khl),  $(h\bar{k}l)$  usf.

Sechseck eingeschlossene Dreiecke bezeichnet. Die gefiederten Durchmesser geben hier (wie auch in den folgenden Figuren) die Lage der in den Grundkreis fallenden kristallographischen Achsen an. Eine solche Projektion ist somit vorzüglich geeignet, die Symmetrieverhältnisse der betreffenden Kristallklasse zu veranschaulichen.

2. Hexakistetraedrische oder tetraedrisch-hemiedrische Klasse. Verlieren die Würfelflächen ihren Charakter als Symmetrieebenen, fallen also die Hauptsymmetrieebenen fort, während die gewöhnlichen Symmetrieebenen bleiben, so gehen auch die zweizähligen Deckachsen verloren, während sich die vierzähligen in ebensolche Spiegelachsen und die sechszähligen



Spiegelachsen in dreizählige Deckachsen verwandeln. Diese dreizähligen Deckachsen sind aber polare, d. h. es treten an ihren beiden Endpunkten die Flächen einer, von der entsprechenden holoedrischen verschiedenen Form (siehe unten) in ungleicher Anordnung oder bei einer Kombination häufig die Flächen verschiedener Formen auf. Diese Achsen stellen also innerhalb der betreffenden Kristalle zwei verschiedene entgegengesetzte Richtungen dar. Hierdurch fällt auch das Zentrum der Symmetrie fort (Fig. 6). In dieser, wie in den folgenden Projektionen sind diejenigen Ebenen, welche den Charakter als Symmetrieebenen verloren haben, durch gestrichelte Linien dargestellt. Daß kein Zentrum der Symmetrie mehr vorhanden ist, erkennt man in der Projektion daran, daß eine von einem

Flächenpunkte × nach dem Mittelpunkte des Grundkreises gezogene und darüber hinaus um sich selbst verlängerte Gerade wiederum einen Punkt × trifft; es fehlt also zu einer Fläche der allgemeinsten Form (eines Hexakistetraeders) die parallele auf der entgegengesetzten Seite.

In dieser wie in jeder von Naumann als hemiedrisch bezeichneten Klasse treten nun gewisse Formen in zwei voneinander unabhängigen Modifikationen auf, welche hier kongruent und äußerlich nur durch ihre Stellung verschieden sind:

Hexakistetraeder . 
$$\{hkl\}$$
 und  $\{h\bar{k}l\}$ ,  $+\frac{m\,O\,n}{2}$  (Fig. 6) und  $-\frac{m\,O\,n}{2}$ 

Triakistetraeder .  $\{hkk\}$  und  $\{h\bar{k}k\}$ ,  $+\frac{m\,O\,m}{2}$  und  $-\frac{m\,O\,m}{2}$ 

Deltoiddodekaeder .  $\{hhl\}$  und  $\{h\bar{h}l\}$ ,  $+\frac{m\,O}{2}$  und  $-\frac{m\,O}{2}$ 

Tetraeder . . .  $\{111\}$  und  $\{1\bar{1}1\}$ ,  $+\frac{O}{2}$  und  $-\frac{O}{2}$ .

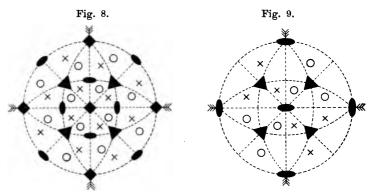
Äußerlich unverändert erscheinen die Tetrakishexaeder, das Dodekaeder und der Würfel, weil deren Flächen zu einer bzw. zwei früheren Hauptsymmetrieebenen senkrecht stehen, folglich von dem Wegfall dieser Symmetrieebenen nicht berührt werden.

Da die vier erstgenannten Formen je in zwei, einer positiven und einer negativen Modifikation auftreten, welche, bei gleich starker Entwickelung kombiniert, ein äußerlich holoedrisches Hexakisoktaeder, Ikositetraeder, Triakisoktaeder oder Oktaeder liefern würden — was übrigens mutatis mutandis für alle Hemiedrien gilt —, so hat die gebräuchliche Ableitung der hemiedrischen Klassen aus den holoedrischen, bei welch letzteren jede Form nur in einer Art existiert, eine gewisse innere Berechtigung. Nur darf man dabei nicht übersehen, daß die beiden hemiedrischen Formen, z. B.  $+\frac{O}{2}$  und  $-\frac{O}{2}$ , nicht nur durch ihre Stellung, sondern auch insofern verschieden sind, als ihre Flächen an den Kristallen ein ungleiches, wenn auch stets der betreffenden geringeren Symmetrie entsprechendes physikalisches Verhalten zeigen.

Eine hemiedrische Klasse ist deshalb von der betreffenden holoedrischen gänzlich verschieden und im Grunde genommen durchaus unabhängig von derselben. Auch die äußerlich mit den holoedrischen übereinstimmenden Formen (hier Tetrakishexaeder, Dodekaeder und Würfel) zeigen an Kristallen im physikalischen Verhalten ihrer Flächen nach verschiedener Richtung die Symmetrie der hemiedrischen Klasse, würden also, auch wenn sie alle in aufträten, durch dieses Verhalten ihre Zugehörigkeit zu der betreffenden Klasse zu erkennen geben.

- 3. Dyakisdodekaedrische oder pentagonal-hemiedrische Bleiben die Hauptsymmetrieebenen, verlieren aber die sechs übrigen (den Dodekaederflächen parallelen) Symmetrieebenen ihren Charakter als solche, so gehen die vierzähligen Deckachsen in zweizählige über, während die sechs zweizähligen fortfallen; es bleibt aber das Zentrum der Symmetrie, weshalb man diese Klasse auch im Gegensatz zur vorhergehenden (einer geneigtflächig-hemiedrischen) als parallelflächig-hemiedrische bezeichnet hat (Fig. 7). Den Hexakisoktaedern entsprechen hier die rechten und linken Dyakisdodekaeder  $\{khl\}$  und  $\{hkl\}$ ,  $\left\lceil \frac{mOn}{2} \right\rceil r$  und  $\left\lceil \frac{m \, On}{2} \right\rceil l$  (Fig. 7 stellt in Projektion ein rechtes dar), den Tetrakishexaedern die rechten und linken Pentagondodekaeder  $\{kh0\}$ und  $\{hk0\}$ ,  $\frac{\infty On}{2}r$  und  $\frac{\infty On}{2}l$ . Die genannten Formen werden nach der Lage der Flächen (khl) und (kh0), sowie (hkl) und (hk0) im vorderen, oberen, rechten Oktanten als rechte bzw. linke bezeichnet. Alle anderen Formen stimmen äußerlich mit den holoedrischen überein, da ihre Flächen auf einer oder mehreren der früheren Symmetrieebenen senkrecht stehen.
- 4. Pentagon-ikositetraedrische oder gyroedrisch-hemiedrische Klasse. Fallen alle neun Symmetrieebenen fort, bleiben aber die Deckachsen (darunter die sechszähligen Spiegelachsen als dreizählige Deckachsen) bestehen, so gelangt man zu einer Klasse, in welcher nur die flächenreichsten Formen von den entsprechenden der holoedrischen Klasse äußerlich verschieden sind. Es sind dies die rechten und linken Pentagon-Ikositetraeder  $\{khl\}$  und

 $\{hkl\}$ ,  $\frac{m\,On}{2}\,r$  und  $\frac{m\,On}{2}\,l$  (Fig. 8 zeigt ein linkes in Projektion), welche sich aber voneinander nicht nur durch ihre Stellung, sondern auch durch die entgegengesetzte Anordnung ihrer Flächen unterscheiden. Infolgedessen verhalten sie sich zueinander wie etwa die rechte zur linken Hand, und können deshalb auf keine Weise zur Deckung gebracht werden (enantiomorphe Formen). Sie besitzen kein Zentrum der Symmetrie.



5. Tetraedrisch-pentagondodekaedrische oder regulärtetartoedrische Klasse. Denkt man sich in der vorigen Klasse die sechs zweizähligen Deckachsen entfernt, wodurch dann die drei vierzähligen in zweizählige übergehen, so gelangt man zur letzten Klasse des regulären Systems. Dieselbe zeigt den denkbar geringsten Grad von Symmetrie für solche Formen, die nach drei aufeinander senkrechten Richtungen gleiche Ausbildung besitzen. Die drei gleichen zweizähligen Deckachsen bedingen aber für sich schon die Existenz von vier, zu den Oktaederflächen senkrechten dreizähligen Achsen. Die letzteren sind, wie bei der zweiten Klasse, polar. Die allgemeinsten Formen dieser Klasse, die tetraedrischen Pentagondodekaeder, treten in vier verschiedenen Modifikationen auf, als rechte und linke positive, sowie als rechte und linke negative  $\{khl\}$ ,  $\{hkl\}$ ,  $\{k\bar{h}l\}$ ,  $+\frac{mOn}{4}r$ ,  $+\frac{mOn}{4}l$ ,  $-\frac{mOn}{4}r$ ,  $-\frac{mOn}{4}l$  (Fig. 9 entspricht einem linken positiven). Dabei sind die rechten und linken

enantiomorph, die positiven und negativen rechten bzw. linken jedoch jedesmal nur durch ihre Stellung verschieden (durch eine Drehung um 900 um eine kristallographische Achse können sie zur Deckung gebracht werden). Alle anderen Formen, welche als Grenzformen der tetraedrischen Pentagondodekaeder zu betrachten sind, erscheinen entweder in zwei Modifikationen (Triakistetraeder, Deltoiddodekaeder, Pentagondodekaeder, Tetraeder) oder nur in einer (Dodekaeder, Würfel). Naumann erklärte das gleichzeitige Auftreten von scheinbar tetraedrisch- und von pentagonal-hemiedrischen Formen durch eine tetartoedrische Flächenentwickelung, bei welcher die Gesetze der beiden genannten Hemiedrien zugleich herrschen. Es ist jedoch bei der Herleitung dieser Tetartoedrie gleichgültig, welche der drei möglichen Gesetze der regulären Hemiedrie man sich gleichzeitig wirkend denkt. — Den besprochenen fünf Kristallklassen gehören die einfachbrechenden (isotropen) Kristalle an. Inwieweit durch die Zugehörigkeit zu den beiden letzten Klassen Zirkularpolarisation bedingt wird, soll an anderer Stelle erörtert werden. Desgleichen wird später von dem pyroelektrischen Verhalten derjenigen Kristalle die Rede sein, welche, der 2. oder 5. Klasse angehörend, vier polare (dreizählige) Deckachsen besitzen.

## II. Hexagonales System.

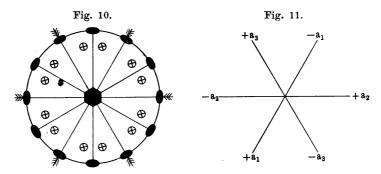
Das hexagonale System umfaßt diejenigen zwölf Kristallklassen, welche neben einer einzigen sechszähligen Deck- oder Spiegelachse oder einer dreizähligen Deckachse, die man als Hauptachse bezeichnet, nur noch zweizählige Deckachsen oder Symmetrieebenen (bzw. beide) oder kein anderes Symmetrieelement mehr besitzen.

6. Dihexagonal-bipyramidale oder hexagonal-holoedrische Klasse. Sechs abwechselnd gleichwertige Symmetrieebenen schneiden sich in der Hauptachse (c) unter Winkeln von  $30^{\circ}$  und werden von einer siebenten zu ihnen und also auch zur Hauptachse senkrechten Symmetrieebene (Hauptsymmetrieebene) geschnitten. Die erstgenannten Symmetrieebenen werden zu je drei gleichwertigen als primäre bzw. sekundäre Hauptschnitte bezeichnet; die Durchschnitte der ersteren mit der Hauptsymmetrieebene wählt man als Nebenachsen  $(a \ge c)$ , diejenigen der letzteren

heißen Zwischenachsen. Die Hauptachse ist eine sechszählige Deckachse, Neben- und Zwischenachsen sind zweizählige Deckachsen, und es ist ein Zentrum der Symmetrie vorhanden. Damit ist der höchste Grad der Symmetrie erreicht, welcher mit einer sechszähligen Deckachse verbunden sein kann.

Die sieben Symmetrieebenen teilen den Raum in 24 gleiche Teile, von welchen jeder mit einer Fläche der allgemeinsten Form, einer geschlossenen dihexagonalen Pyramide 1), besetzt ist (Fig. 10).

Während das Naumannsche Symbol mPn für die dihexagonale Pyramide außer der Hauptachse nur zwei Nebenachsen berücksichtigt (entsprechend a:na:mc), enthält das Symbol nach Miller-Bravais vier Indices. Davon beziehen sich die drei ersten auf die Nebenachsen  $a_1, a_2, a_3$ , der letzte auf die Hauptachse.



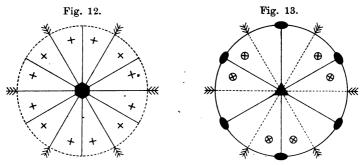
Die Hälften der Nebenachsen werden abwechselnd als positiv oder negativ bezeichnet (Fig. 11), und man erhält so das allgemeine Symbol  $\{hi\bar{h}l\}$ , z. B.  $\{3\bar{1}\bar{2}1\} = 3P_{\frac{3}{2}}^3$  (h>k>i). Es läßt sich leicht zeigen, daß dabei die Summe h+i+k unter Berücksichtigung der Vorzeichen stets = 0 sein muß.

Aus der allgemeinsten Form gehen die übrigen Formen dieser Klasse hervor, wenn je 2, 4 oder 12 Flächen bei gleichbleibenden Symmetrieverhältnissen in ein Niveau fallen, wobei eventuell  $m = \infty$  oder 0 und n = 1 oder 2 wird. So entstehen:

<sup>1)</sup> Nach v. Fedorow und v. Groth dihexagonale "Bipyramide".

Die eingeklammerten Zahlen geben die Zahl der Flächen an.

7. Dihexagonal-pyramidale oder hexagonal-holoedrischhemimorphe Klasse. Verliert die Hauptsymmetrieebene ihren Charakter als solche, so tritt Hemimorphie nach der Hauptachse ein. Die geschlossenen Formen zerfallen deshalb in eine obere und eine davon unabhängige untere offene Pyramide, die Basis in eine obere und eine untere Fläche. Fig. 12 gibt in Projektion die Flächen



einer oberen offenen dihexagonalen Pyramide  $\{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,l\}$  wieder. Die entsprechende untere würde das Symbol  $\{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,\bar{l}\}$  erhalten. Die beiden Basisflächen werden als (0001) und (0001) unterschieden. Ganz analog gestalten sich die Symbole in anderen hemimorphen Klassen. Die Prismen bleiben äußerlich unverändert. Neben der sechszähligen Deckachse sind als Symmetrieelemente noch die sechs Hauptschnitte vorhanden, während die übrigen Deckachsen und das Zentrum der Symmetrie fortfallen.

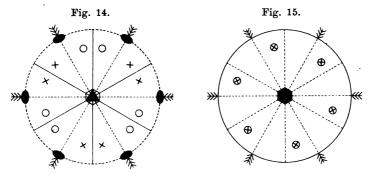
8. Ditrigonal-bipyramidale oder trigonal-hemiedrische Klasse. Von den sieben Symmetrieebenen der holoedrischen Klasse haben drei, die primären Hauptschnitte, ihren Charakter als solche verloren. Die Hauptachse ist hierdurch zu einer dreizähligen Deckachse geworden, nur die Zwischenachsen sind noch zweizählige Deckachsen geblieben. Infolgedessen treten gewisse Formen in zwei Modifikationen auf, welche kongruent sind und sich äußerlich nur durch ihre Stellung unterscheiden, indem die eine gegen die andere um die Hauptachse um 60° gedreht ist. Es sind dies

ditrigonale Pyramiden . .  $\{h\bar{i}\bar{k}l\}$  und  $\{ik\bar{h}l\}$ , ditrigonale Prismen . .  $\{h\bar{i}\bar{k}0\}$  ,  $\{ik\bar{h}0\}$ , trigonale Pyramiden . .  $\{h0\bar{h}l\}$  ,  $\{0h\bar{h}l\}$ , trigonale Prismen . . .  $\{10\bar{1}0\}$  ,  $\{01\bar{1}0\}$ .

Fig. 13 entspricht  $\{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,l\}$ . Die übrigen Formen weichen äußerlich von den entsprechenden der holoedrischen Klasse nicht ab. Besondere Naumannsche Symbole sind hier nicht eingeführt. Man kennt noch kein Beispiel für diese Klasse.

- 9. Ditrigonal-skalenoedrische oder rhomboedrischhemiedrische Klasse. Hier haben sowohl die Hauptsymmetrieebene wie die primären Hauptschnitte ihren Charakter als Symmetrieebenen verloren, auch sind die Zwischenachsen keine zweizähligen Deckachsen mehr. Da aber die Nebenachsen noch solche Deckachsen sind, so wird die Hauptachse zu einer sechszähligen Spiegelachse. Im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Klassen gibt es demnach hier ein Zentrum der Symmetrie. Die den dihexagonalen Pyramiden und den Protopyramiden entsprechenden Flächen ordnen sich dabei zu Formen an, welche in zwei kongruenten Modifikationen erscheinen, von denen die eine gegen die andere um die Hauptachse um 60° gedreht ist. Es sind die positiven und negativen hexagonalen Skalenoeder  $\{h\bar{i}\bar{k}l\}$   $\{ik\bar{h}l\}$  $\pm mRn$  und die Rhomboeder  $\{h0\bar{h}l\}\{0h\bar{h}l\}+mR$ . In Fig. 14 sind die Flächen eines positiven Skalenoeders eingetragen. Die anderen Formen stimmen äußerlich mit den holoedrischen überein, doch bezeichnet Naumann hier bekanntlich das Protoprisma mit  $\infty R$  und die Basis mit 0 R.
- 10. Hexagonal-bipyramidale oder hexagonal-pyramidal-hemiedrische Klasse. Die primären und sekundären Haupt-

schnitte fallen als Symmetrieebenen fort, während die Hauptsymmetrieebene bleibt. Neben- und Zwischenachsen sind keine zweizähligen Deckachsen mehr, die Hauptachse jedoch besitzt wieder den Charakter einer sechszähligen Deckachse. So ist auch hier ein Zentrum der Symmetrie vorhanden. Alle geschlossenen Formen sind sechsseitige Pyramiden (Proto-, Deutero-, Tritopyramiden), alle Prismen sechsseitig (Proto- und Deuteroprisma, Tritoprismen).



Nur die Tritopyramiden als allgemeinste Formen und die von ihnen abgeleiteten Tritoprismen unterscheiden sich äußerlich von den entsprechenden holoedrischen Gestalten:

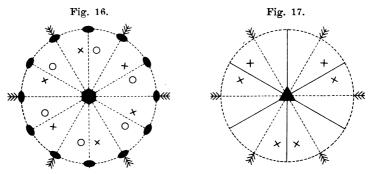
$$\begin{array}{lll} \text{Tritopyramiden} \ \{k\,i\,\bar{h}\,l\} \ \text{und} \ \{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,l\}, & \left[\frac{m\,P\,n}{2}\right]r \ \text{und} \ \left[\frac{m\,P\,n}{2}\right]l, \\ \\ \text{Tritoprismen} & \{k\,i\,\bar{h}\,0\} \quad , \quad \{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,0\}, \quad \left[\frac{\infty\,P\,n}{2}\right]r \quad , \quad \left[\frac{\infty\,P\,n}{2}\right]l. \end{array}$$

Die rechten und linken Formen sind hier äußerlich nur stellungsverschieden; Fig. 15 entspricht  $\{ki\bar{h}l\}$ .

11. Hexagonal-trapezoedrische oder hexagonal-trapezoedrisch - hemiedrische Klasse. Alle Symmetrieebenen sind fortgefallen, alle Deckachsen (die Hauptachse als sechszählige) geblieben. Nur die allgemeinsten Formen, die hexagonalen Trapezoeder, sind von den entsprechenden holoedrischen verschieden. Sie werden von zwölf Flächen umschlossen und treten in zwei Modifikationen auf, welche enantiomorph sind und als rechte  $\{ki\bar{h}l\}$   $\frac{mPn}{2}$  r und linke  $\{h\bar{i}k\bar{l}\}$   $\frac{mPn}{2}$  l bezeichnet werden;

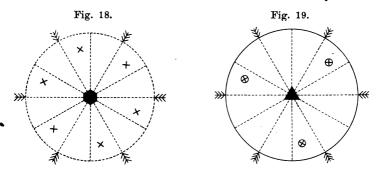
Fig. 16 entspricht einem rechten Trapezoeder. Wie bei allen Klassen mit enantiomorphen Formen fehlt auch hier ein Zentrum der Symmetrie.

12. Ditrigonal-pyramidale oder rhomboedrisch-hemimorphe (auch trigonal hemiedrisch-hemimorphe) Klasse. Fallen in der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse (9) die zweizähligen Deckachsen fort, oder geht in der ditrigonal-bipyramidalen (8) die Hauptsymmetrieebene verloren, so wird die Hauptsachse zu einer dreizähligen Deckachse und Achse der Hemimorphie. Daneben bleiben als Symmetrieebenen die sekundären Hauptschnitte bestehen. Man hat also in dieser Klasse nur offene Formen, und zwar als allgemeinste ditrigonale Pyramiden, welche man im



Anschluß an die rhomboedrisch-hemiedrische Klasse als positive und negative, sowie als obere und untere bezeichnen kann (nach Naumann würde man ihnen das Symbol  $\pm \frac{mRn}{2}$  geben). Fig. 17 gibt die Flächenanordnung einer positiven oberen wieder. Statt der dihexagonalen Prismen hat man je zwei ditrigonale Prismen. Die den Protopyramiden entsprechenden Flächen gruppieren sich zu vier offenen trigonalen Pyramiden (der obigen Symbolisierung analog als  $\pm \frac{mR}{2}$  zu bezeichnen), das Protoprisma wird ersetzt durch zwei trigonale Prismen. Die Deuteropyramiden erscheinen als obere bzw. untere offene hexagonale Pyramiden, auch die obere Basis ist von der unteren verschieden. Nur die Flächen des Deuteroprismas sind gleichartig geblieben.

13. Hexagonal-pyramidale oder hexagonal-pyramidalhemiedrisch-hemimorphe Klasse. Zu dieser Klasse gelangt
man, wenn in der hexagonal-bipyramidalen Klasse (10) die Hauptsymmetrieebene fortfällt. Dadurch wird die Hauptachse (sechszählige Deckachse) zur Achse der Hemimorphie, und die verschiedenen hexagonalen Pyramiden (s. bei 10) gehen in je zwei
offene Pyramiden über. Nur das Proto- und das Deuteroprisma
stimmen äußerlich noch mit den holoedrischen Formen überein.
Die am gleichen Ende der Hauptachse auftretenden rechten und
linken Tritopyramiden mit gleichen Indices sind enantiomorph,
was sich äußerlich an ihren Kombinationen mit anderen Pyramiden



oder Prismen zeigt. Man hat also bei den hierhingehörigen Substanzen zweierlei Kristalle zu unterscheiden. Fig. 18 zeigt die Flächenanordnung einer oberen rechten Tritopyramide.

14. Trigonal-bipyramidale oder trigonal-tetartoedrische Klasse. Die Symmetrieverhältnisse dieser Klasse ergeben sich aus denjenigen der ditrigonal-bipyramidalen (8), wenn in letzterer die sekundären Hauptschnitte ihren Charakter als Symmetriebenen verlieren, während die Hauptsymmetrieebene als solche bleibt. Damit fallen auch die zweizähligen Deckachsen parallel den Zwischenachsen fort. Entsprechend der dreizähligen Deckachse (Hauptachse) und der Hauptsymmetrieebene zeigen die allgemeinsten Formen die Gestalt geschlossener trigonaler Pyramiden dritter Art, welche je in vier verschiedenen Stellungen auftreten können:  $\{ki\bar{h}l\}, \{h\bar{i}k\bar{l}\}, \{ih\bar{k}l\}, \{ik\bar{h}l\}$ . Fig. 19 entspricht  $\{ki\bar{h}l\}$ . Den Proto- und Deuteropyramiden entsprechen je zwei trigonale Pyra-

miden erster und zweiter Art, den dihexagonalen Prismen, dem Proto- und Deuteroprisma je vier trigonale Prismen dritter Art bzw. je zwei erster und zweiter Art. Nur die Basis bleibt äußerlich unverändert. Ein Beispiel für diese Klasse ist noch nicht bekannt.

15. Rhomboedrische oder rhomboedrisch-tetartoedrische Klasse. Fallen in der ditrigonal-skalenoedrischen Klasse (9) die sekundären Hauptschnitte als Symmetrieebenen fort, während die Hauptschse eine sechszählige Spiegelachse bleibt, so gehen auch die den Nebenachsen entsprechenden zweizähligen Deckachsen verloren und die allgemeinsten Formen nehmen die Gestalt eines Rhomboeders an, welches (als ein solches dritter Art) je in vier Stellungen erscheinen kann:

als positives rechtes 
$$\{ki\bar{h}l\} + \frac{mRn}{2}r$$
 (Fig. 20),

" " linkes  $\{h\bar{i}\bar{k}l\} + \frac{mRn}{2}l$ ,

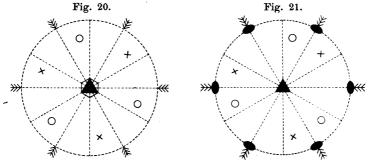
" negatives rechtes  $\{\bar{i}h\bar{k}l\} - \frac{mRn}{2}r$ ,

" linkes  $\{ik\bar{h}l\} - \frac{mRn}{2}l$ .

Auch die Deuteropyramiden erscheinen hier als je ein rechtes und ein linkes Rhomboeder (zweiter Art), während den Protopyramiden wieder je ein positives und ein negatives Rhomboeder (erster Art) entspricht. Statt der dihexagonalen Prismen hat man je zwei hexagonale Tritoprismen, während das Protoprisma, Deuteroprisma und die Basis äußerlich unverändert erscheinen. Obgleich keine Symmetrieebene mehr vorhanden ist, ist diese Klasse nicht mit Enantiomorphie verbunden, weil die Hauptachse noch den Charakter einer Spiegelachse besitzt 1).

<sup>1)</sup> Enantiomorphie ist bei den fünf ersten Kristallsystemen nur in denjenigen zehn Kristallklassen vorhanden, in welchen es weder eine Symmetrieebene noch eine vier- oder sechszählige Spiegelachse gibt. Von diesen zehn Klassen gehören zwei dem regulären, vier dem hexagonalen, zwei dem tetragonalen, je eine dem rhombischen und dem monoklinen System an. Als elfte mit Enantiomorphie verbundene kommt noch die asymmetrische Klasse des triklinen Systems hinzu.

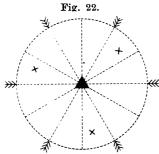
16. Trigonal - trapezoedrische oder trapezoedrischtetartoedrische Klasse. Dieselbe geht aus der hexagonaltrapezoedrischen (11) hervor, wenn darin die Hauptachse zu einer dreizähligen Deckachse wird, während die Nebenachsen zweizählige Deckachsen bleiben (dadurch verlieren die Zwischenachsen ihren Charakter als solche). Die von sechs Flächen umschlossenen trigonalen Trapezoeder, die Formen allgemeinster Art, erscheinen je in vier Modifikationen: als positive rechte und linke  $\{k\,i\,\bar{h}\,l\}$  +  $\frac{m\,Pn}{4}\,r$  und  $\{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,l\}$  +  $\frac{m\,Pn}{4}\,l$ , sowie als negative rechte und linke  $\{\bar{i}\,h\,\bar{k}\,l\}$  —  $\frac{m\,Pn}{4}\,r$  und  $\{i\,k\,\bar{h}\,l\}$  —  $\frac{m\,Pn}{4}\,l$ , wovon je ein rechtes



und ein linkes enantiomorph sind. Dementsprechend sind auch die hierhingehörigen Kristalle als rechte und linke zu junterscheiden. Wie Fig. 21 für  $\{k\,i\,\bar{h}\,l\}$  zeigt, ist die Anordnung der Trapezoederflächen eine solche, daß die Nebenachsen zu polaren Deckachsen werden. Die übrigen Formen treten in je zwei Modifikationen auf oder sind äußerlich von den holoedrischen nicht verschieden. Zu den ersteren gehören die rechten und linken ditrigonalen Prismen  $\{k\,i\,\bar{h}\,0\}$   $\frac{\varpi\,Pn}{4}\,r$  und  $\{h\,\bar{i}\,\bar{k}\,0\}$   $\frac{\varpi\,Pn}{4}\,l$ , die positiven und negativen Rhomboeder  $\{h\,0\,\bar{h}\,l\} + m\,R$  und  $\{0\,h\,\bar{h}\,l\} - m\,R$ , die rechten und linken trigonalen Pyramiden  $\{h\,.\,h\,.\,\overline{2}\,h\,.\,l\}$   $\frac{m\,P^2}{4}\,r$  und  $\{2\,h\,.\,\bar{h}\,.\,\bar{h}\,.\,l\}$   $\frac{m\,P^2}{4}\,l$ , endlich ein rechtes und ein linkes trigonales Prisma  $\{11\bar{2}0\}$   $\frac{\varpi\,P^2}{4}\,r$  und  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$   $\frac{\varpi\,P^2}{4}\,l$ .

Äußerlich unverändert bleiben nur das Protoprisma  $\{10\overline{10}\} \propto R$ . und die Basis  $\{0001\} 0 R$ .

17. Trigonal-pyramidale oder ogdoedrische Klasse. Fällt in der trigonal-bipyramidalen Klasse (14) die Hauptsymmetrieebene fort, so gelangt man zur letzten Klasse des hexagonalen Systems, welche nur noch ein einziges Symmetrieelement besitzt: die dreizählige Deckachse; letztere ist also gleichzeitig eine Achseder Hemimorphie. Weil hier eine dihexagonale Pyramide in



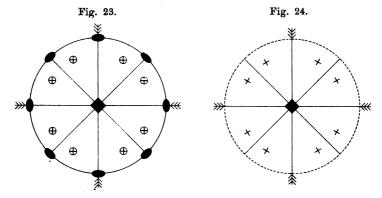
acht voneinander unabhängige offene trigonale Pyramiden dritter Art zerfällt, so hat man diese Klasse auch als ogdoedrische bezeichnet. In Fig. 22 sind die drei Flächen einer solchen oberen trigonalen Pyramide eingetragen, welche als positive rechte bezeichnet werden kann. Die offenen trigonalen Pyramiden erster und zweiter Art erscheinen in je vier Modifikationen,

die trigonalen Prismen (erster, zweiter und dritter Art) entsprechen äußerlich denjenigen der trigonal-bipyramidalen Klasse. Die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche. Diese Klasse, welche mit Enantiomorphie verbunden ist, bildet insofern einen vollkommenen Gegensatz zur holoedrisch-hexagonalen Klasse, als bei ihr allein alle Formen von den entsprechenden holoedrischen geometrisch abweichen.

## III. Tetragonales System.

Zum tetragonalen System gehören sieben Kristallklassen, welche neben einer einzigen vierzähligen Deck- oder Spiegelachse (Hauptachse) nur noch zweizählige Deckachsen oder Symmetrieebenen (bzw. beide) oder auch kein weiteres Symmetrieelement mehr aufweisen.

18. Ditetragonal - bipyramidale oder tetragonal - holoedrische Klasse. Vier abwechselnd gleichwertige Symmetrieebenen schneiden sich in der Hauptachse (c), einer vierzähligen Deckachse, unter Winkeln von 45° und werden von einer fünften, zu ihnen und also auch zur Hauptachse senkrechten Symmetrieebene (Hauptsymmetrieebene) geschnitten. Die erstgenannten Symmetrieebenen werden zu je zwei gleichwertigen als primäre bzw. sekundäre Hauptschnitte bezeichnet. Die Durchschnitte der primären Hauptschnitte mit der Hauptsymmetrieebene wählt man als Nebenachsen ( $a \geq c$ ), diejenigen der sekundären heißen Zwischenachsen. Neben- und Zwischenachsen sind zweizählige Deckachsen, auch ist ein Zentrum der Symmetrie vorhanden. Damit ist der höchste Grad der Symmetrie erreicht, welcher mit einer einzigen vierzähligen Deckachse verbunden sein kann. Die fünf Symmetrieebenen teilen den Raum in 16 gleiche Teile, von denen jeder mit einer Fläche der allgemeinsten Form, einer di-



tetragonalen Pyramide  $\{hkl\}mPn$  besetzt ist (Fig. 23). Von den beiden, auf die gleichen Achsen a,a bezüglichen und deshalb hier vertauschbaren Indices h und k sei im folgenden h > k. Aus der allgemeinsten Form gehen die übrigen Formen dieser Klasse hervor, wenn je zwei, vier oder acht Flächen der ersteren bei gleichbleibenden Symmetrieverhältnissen in ein Niveau fallen, wobei; eventuell  $m = \infty$  oder 0 und n = 1 oder  $\infty$  wird. So entstehen:

Ditetragonale Prisme	$\mathbf{n}$		$\{hk0\} \infty Pn (8),$
Protopyramiden			$\{hhl\}mP$ (8),
Deuteropyramiden .			$\{h \mid 0 \mid l\} m P \infty (8),$
Protoprisma			$\{110\} \infty P (4),$
Deuteroprisma			$\{100\} \infty P \infty $ (4),
Basis			$\{001\}0P(2).$

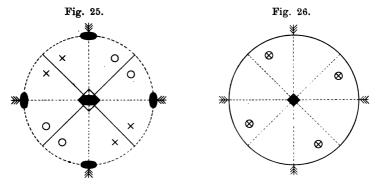
Die eingeklammerten Zahlen geben die Zahl der Flächen an. Aus dem Gesagten ergibt sich die große Analogie, welche zwischen dieser und der dihexagonal-bipyramidalen Klasse (6) besteht.

- 19. Ditetragonal pyramidale oder tetragonal holoedrisch-hemimorphe Klasse. Indem die Hauptsymmetrieebene verloren geht, wird die Hauptachse zur Achse der Hemimorphie. Damit fallen auch die vier zweizähligen Deckachsen fort, während die primären und sekundären Hauptschnitte als Symmetrieebenen bleiben. Die geschlossenen Formen zerfallen in je eine obere und eine untere offene Pyramide; in Fig. 24 sind die Flächen einer oberen offenen ditetragonalen Pyramide, als einer Form allgemeinster Art, eingetragen. Die Prismen bleiben äußerlich unverändert, die Basis jedoch zerfällt in eine obere und eine untere Fläche. Natürlich ist kein Zentrum der Symmetrie mehr vorhanden.
- 20. Tetragonal-skalenoedrische oder tetragonal-sphenoidisch-hemiedrische Klasse. Hauptsymmetrieebene und primäre Hauptschnitte haben ihren Charakter als Symmetrieebenen verloren, auch sind die Zwischenachsen keine zweizähligen Deckachsen mehr. Da aber die Nebenachsen solche zweizählige Deckachsen geblieben sind, so wird die Hauptachse zu einer vierzähligen Spiegelachse. Die allgemeinste Form, ein tetragonales Skalenoeder, wird von acht Flächen umschlossen und erscheint in zwei verschiedenen Modifikationen, welche sich äußerlich nur durch ihre Stellung unterscheiden, indem die eine gegen die andere um die Hauptachse um 90° gedreht ist:  $\{hkl\} + \frac{mPn}{2}$  (Fig. 25) und  $\{h\,ar k\,l\} = rac{m\,P\,n}{2}$ . Aus Fig. 25 ersieht man, daß hier kein Zentrum der Symmetrie vorhanden ist. Die einer Protopyramide entsprechenden Flächen ordnen sich zu zwei vierflächigen Gestalten an, einem positiven und einem negativen tetragonalen Sphenoid 1):  $\{hhl\} + \frac{mP}{2}$  und  $\{h\bar{h}l\} - \frac{mP}{2}$ . Die übrigen Formen stimmen

<sup>1)</sup> Nach v. Fedorow und v. Groth "Bisphenoid".

geometrisch mit den entsprechenden der holoedrischen Klasse überein.

21. Tetragonal-bipyramidale oder tetragonal-pyramidalhemiedrische Klasse. Sowohl die primären wie die sekundären
Hauptschnitte fallen als Symmetrieebenen fort, während die Hauptsymmetrieebene bleibt. Neben- und Zwischenachsen sind keine
zweizähligen Deckachsen mehr, die Hauptachse besitzt jedoch
wieder den Charakter einer vierzähligen Deckachse. Demnach
ist ein Zentrum der Symmetrie vorhanden. Alle geschlossenen
Formen sind tetragonale Pyramiden (Proto-, Deutero- und Tritopyramiden), alle Prismen vierseitig (Proto- und Deuteroprisma,
Tritoprismen). Die allgemeinsten Formen, die Tritopyramiden,



desgleichen die von ihnen abgeleiteten Tritoprismen, erscheinen in je zwei Modifikationen, welche äußerlich nur stellungsverschieden sind:

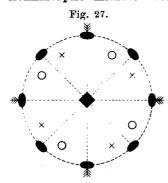
Tritopyramiden . 
$$\{khl\}$$
 und  $\{hkl\}$ ,  $\left[\frac{mPn}{2}\right]r$  und  $\left[\frac{mPn}{2}\right]l$ ,

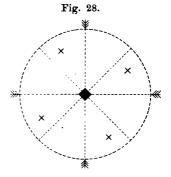
Tritoprismen . .  $\{kh0\}$  und  $\{hk0\}$ ,  $\left[\frac{\infty Pn}{2}\right]r$  und  $\left[\frac{\infty Pn}{2}\right]l$ .

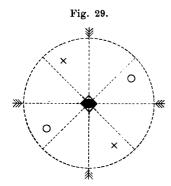
Fig. 26 entspricht  $\{hkl\}$ . Die übrigen Formen unterscheiden sich äußerlich nicht von den entsprechenden holoedrischen.

22. Tetragonal-trapezoedrische oder tetragonal-trapezoedrisch-hemiedrische Klasse. Während alle Symmetrieebenen fortfallen, sind alle Deckachsen, die Hauptachse als vierzählige geblieben. Die allgemeinsten, von den entsprechenden holoedrischen Gestalten allein abweichenden Formen, die tetragonalen Trapezoeder, werden von acht Flächen umschlossen und erscheinen in je zwei enantiomorphen Modifikationen, einer rechten  $\{khl\}\frac{mPn}{2}r$  und einer linken  $\{hkl\}\frac{mPn}{2}l$  (Fig. 27).

23. Tetragonal-pyramidale oder tetragonal-hemiedrischhemimorphe Klasse. Dieselbe leitet sich von der bipyrami-







dalen Klasse (21) durch Verschwinden der Hauptsymmetrieebene ab; es bleibt als einziges Symmetrieelement die vierzählige Deckachse (Achse der Hemimorphie). In dieser mit Enantiomorphie verbundenen Klasse zerfallen alle tetragonalen Pyramiden (s. bei 21) in je eine obere und eine untere offene Pyramide (Fig. 28 entspricht einer oberen linken Tritopyramide). Die vierseitigen Prismen stimmen geometrisch mit den entsprechenden der bi-

pyramidalen Klasse überein, die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche.

24. Tetragonal-bisphenoidische oder sphenoidischtetartoedrische Klasse. Zu dieser letzten Klasse des tetra-

gonalen Systems gelangt man, wenn in der skalenoedrischen Klasse (20) die Symmetrieebenen fortfallen, während die Hauptachse eine vierzählige Spiegelachse bleibt; damit gehen die zweizähligen Deckachsen verloren. Die allgemeinste Form ist ein tetragonales Sphenoid dritter Art. Ein solches erscheint in vier verschiedenen Modifikationen:

als positives rechtes 
$$\{khl\}+\frac{mPn}{4}r$$
,

" " linkes  $\{hkl\}+\frac{mPn}{4}l$  (Fig. 29),

" negatives rechtes  $\{h\bar{k}l\}-\frac{mPn}{4}r$ ,

" " linkes  $\{k\bar{h}l\}-\frac{mPn}{4}l$ .

Alle vier sind äußerlich nur stellungsverschieden. Den Protopyramiden entspricht je ein positives und ein negatives Sphenoid erster Art, den Deuteropyramiden je ein rechtes und ein linkes zweiter Art, den ditetragonalen Prismen je ein rechtes und ein linkes Tritoprisma. Protoprisma, Deuteroprisma und Basis bleiben geometrisch unverändert. Ein Beispiel für diese Klasse ist noch nicht bekannt.

## IV. Rhombisches System.

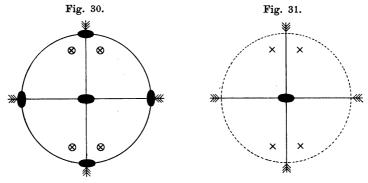
Hier treten nur ungleichwertige (aufeinander senkrechte) zweizählige Deckachsen mit oder ohne ebensolchen Symmetrieebenen auf, und zwar so, daß die Summe der genannten Symmetrieelemente mindestens drei beträgt<sup>1</sup>).

<sup>1)</sup> Diese Verhältnisse entsprechen den folgenden Sätzen:

a) Liegen in einer Ebene zwei, und nur zwei zweizählige Deckachsen, so müssen sie einen rechten Winkel miteinander bilden, und es ist notwendig noch eine dritte, zu beiden normale zweizählige Deckachse vorhanden. Es kann also keine Kristallklasse mit nur zwei zweizähligen Deckachsen — ohne eine weitere Deck- oder Spiegelachse — geben.

b) Besitzt ein kristallographisches Polyeder nur zwei Symmetrieebenen, so müssen dieselben aufeinander senkrecht stehen, und ihr Durchschnitt stellt eine zweizählige Deckachse dar. Eine weitere, hinzutretende Symmetrieebene muß dann notwendig zu den beiden ersteren senkrecht stehen und schneidet dieselben in zwei neuen zweizähligen Deckachsen.

25. Rhombisch-bipyramidale oder rhombisch-holoedrische Klasse. Drei aufeinander senkrechte, ungleichwertige Symmetriesbenen schneiden sich in drei aufeinander senkrechten, ungleichwertigen, zweizähligen Deckachsen und teilen den Raum in acht gleiche Teile (Oktanten). Die Deckachsen werden als kristallographische Achsen gewählt: a (Brachydiagonale), b (Makrodiagonale), c (Vertikalachse); a < b,  $b \le c$ . Die allgemeinste Form, eine rhombische Pyramide, wird von acht Flächen umschlossen (Fig. 30). Das allgemeine Millersche Symbol für die rhombischen Pyramiden ist  $\{hkl\}$ , während Naumann für die von ihm unterschiedenen Proto-, Makro- und Brachypyramiden die besonderen Symbole mP (a:b:mc), mPn (a:nb:mc) und mPn (na:b:mc)



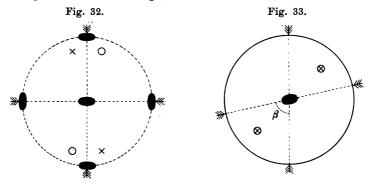
einführte. Doch kann man dafür auch die Millerschen Zeichen  $\{hhl\}$ ,  $\{hkl\}$  und  $\{khl\}$  schreiben, wobei h > k ist. Abgeleitete bzw. Grenzformen sind:

26. Rhombisch - pyramidale oder rhombisch - hemimorphe Klasse. Durch den Ausfall einer Symmetrieebene und damit der beiden in derselben gelegenen zweizähligen Deckachsen wird die dritte Deckachse zur Achse der Hemimorphie. Man wählt dieselbe zur Vertikalachse c. Außer dieser Deckachse sind



also noch zwei in derselben sich schneidende Symmetrieebenen vorhanden. Die allgemeinsten, von vier Flächen gebildeten Formen sind die verschiedenartigen offenen — oberen oder unteren — rhombischen Pyramiden (vgl. 25); einer solchen oberen entspricht Fig. 31. Die Makrodomen und Brachydomen liefern je ein oberes und ein unteres Hemidoma, die Basis zerfällt in eine obere und eine untere Fläche. Nur die Prismen und die seitlichen Pinakoide stimmen geometrisch mit den holoedrischen überein.

27. Rhombisch-bisphenoidische oder rhombisch-hemiedrische Klasse. Sind nur drei aufeinander senkrechte (ungleichwertige) zweizählige Deckachsen, entsprechend den kristallographischen Achsen, ohne ein sonstiges Symmetrieelement vorhanden, so ergeben sich für die allgemeinste Form vier Flächen, welche in



den abwechselnden Oktanten liegen und ein rhombisches, von ungleichseitigen Dreiecken umschlossenes Sphenoid liefern. Fig. 32 stellt diese Flächenverteilung dar für den Fall, daß der vorn oben rechts gelegene Oktant mit einer Fläche besetzt ist. Die entsprechende Verteilung der Flächen in den hier freigebliebenen Oktanten würde ein zweites Sphenoid liefern, welches sich von dem ersteren nicht nur durch die Stellung unterscheidet, sondern auch dazu enantiomorph ist. Man hat also bei der allgemeinsten Form zwei Modifikationen zu unterscheiden, ein rechtes Sphenoid

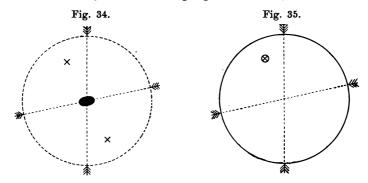
 $\{hkl\} + \frac{m\check{P}n}{2}$  und ein linkes  $\{h\bar{k}l\} - \frac{m\check{P}n}{2}$ . Die vorstehenden Symbole sollen diese Hemiedrie für eine beliebige rhomBaumhauer, Entwickelung der Kristallographie.

bische Pyramide ausdrücken. Die übrigen Formen dieser Klasse sind geometrisch den entsprechenden der rhombisch-bipyramidalen Klasse (25) gleich.

## V. Monoklines System.

In den drei Klassen dieses Systems gibt es entweder eine zweizählige Deckachse, verbunden mit einer dazu senkrechten Symmetrieebene oder auch nur eins dieser beiden Symmetrieelemente allein.

28. Prismatische oder monoklin-holoedrische Klasse. Senkrecht zur einzigen Symmetrieebene steht eine zweizählige Deckachse, weshalb hier auch ein Zentrum der Symmetrie vorhanden ist. Zu kristallographischen Achsen wählt man zwei innerhalb der Symmetrieebene gelegene Kanten (Vertikalachse c



und Klinodiagonale a), welche sich unter einem schiefen Winkel  $\beta$  schneiden, als dritte die zu beiden senkrechte Deckachse (Orthodiagonale b). Diese Achsen sind ungleichwertig und verschieden lang. Durch die drei Achsenebenen wird der Raum in acht Teile geteilt, von welchen nur je vier gleichartig sind. Die allgemeinste Form wird demnach nur von vier, zu je zwei parallelen Flächen gebildet. Sie ist also in Wirklichkeit stets ein (offenes) schiefwinkeliges Prisma, doch bezeichnet man sie (nach Naumann) als Hemipyramide, und zwar je nach der Lage ihrer Flächen in den Oktanten mit spitzem oder mit stumpfem Winkel  $\beta$  als positive oder negative. In Fig. 33 sind die Flächen einer solchen positiven Hemipyramide auf die Achsenebene ac projiziert. Ganz analog wie im rhombischen System unterscheidet man hier eine

Proto-, Ortho- und Klinoreihe. Die Prismen und Klinodomen (mit vier zur Achse c bzw. a parallelen Flächen) unterscheiden sich nicht wesentlich von den Hemipyramiden, weil a und c unter den innerhalb der Symmetrieebene gelegenen Kanten beliebig gewählt werden können. Die übrigen Formen, welche sich als Grenzformen von den vierflächigen (prismatischen) ableiten, besitzen nur je zwei parallele Flächen. Man erhält im ganzen folgende Formen und Symbole, wobei h > k sei:

Proto-Hemipyramiden		•	$\{hh\bar{l}\}\ \{hhl\}\ \pm\ mP,$
Ortho-Hemipyramiden	•		$\{hk\bar{l}\}\ \{hkl\}\ \pm\ mPn,$
Klino-Hemipyramiden			
Protoprisma			$\{110\} \propto P$ ,
Orthoprismen			
Klinoprismen			$\{kh0\} \propto \mathcal{P}n,$
Klinodomen			
Ortho-Hemidomen			
Orthopinakoid			$\{100\} \propto P \propto$
Klinopinakoid			$\{010\} \infty \mathcal{P} \infty$ ,
Basis			$\{001\}\ 0\ P.$

29. Sphenoidische oder monoklin-hemimorphe Klasse. Die Symmetrieebene und damit das Zentrum der Symmetrie sind fortgefallen, nur die zweizählige Deckachse ist geblieben und zur Achse der Hemimorphie geworden. Eine Form allgemeinster Art 1), entsprechend einer prismatischen der vorigen Klasse, besteht nur mehr aus zwei, auf derselben Seite der Achsenebene ac gelegenen und gegen dieselbe gleich geneigten Flächen (Fig. 34). Sie erscheint in zwei Modifikationen, einer rechten und einer linken, welche enantiomorphe Kombinationen liefern. Das Klinopinakoid zerfällt in zwei voneinander unabhängige Flächen. Die übrigen Formen, deren Flächen der zweizähligen Deckachse parallel gehen, sind den entsprechenden der vorigen Klasse geometrisch gleich.

30. Domatische oder monoklin-hemiedrische Klasse. Fällt in der prismatischen Klasse (28) die zweizählige Deckachse und damit das Zentrum der Symmetrie fort, während die Sym-

<sup>1)</sup> Nach v. Fedorow und v. Groth ein "Sphenoid".

metrieebene bleibt, so besitzt die allgemeinste Form¹), entsprechend den prismatischen Formen der genannten Klasse, nur zwei Flächen, welche, zu beiden Seiten der Symmetrieebene gelegen, sich in einer Kante innerhalb dieser Ebene schneiden (Fig. 35). Diese Form erscheint in zwei, äußerlich nur durch ihre Stellung verschiedenen Modifikationen, indem die eine nach einer Drehung um die Orthodiagonale um 180° mit der anderen zusammenfällt. Die Grenzformen, deren Flächen der Orthodiagonale parallel gehen, liefern je zwei voneinander unabhängige Flächen; nur das Klinopinakoid stimmt in dieser Klasse äußerlich mit dem holoedrischen überein.

#### VI. Triklines System.

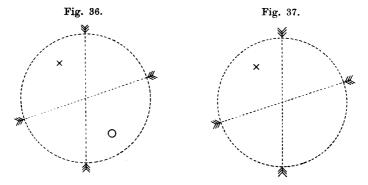
Die beiden Klassen dieses Systems besitzen weder eine Symmetrieebene noch eine Deckachse. Das einzige vorkommende Symmetrieelement ist ein Zentrum der Symmetrie.

31. Pinakoidale oder triklin-holoedrische Klasse. dieser Klasse bestehen alle Formen aus je zwei parallelen Flächen (Fig. 36), besitzen also ein Zentrum der Symmetrie. Im übrigen sind sie sämtlich insofern gleichartig, als eine jede als allgemeinste Form betrachtet werden kann. Lediglich zum Zwecke der Berechnung und Benennung (bzw. Symbolisierung) wählt man drei Flächen als Achsenebenen oder Pinakoide {100}, {010}, {001}, also deren Durchschnitte als kristallographische Achsen und zwar analog mit dem rhombischen System als Brachydiagonale a, Makrodiagonale b und Vertikalachse c. Alle drei sind ungleich lang und schneiden sich schiefwinklig, wobei  $b:c=\alpha$ ,  $a:c=\beta$ ,  $a:b=\gamma$  im vorderen, oberen, rechten Oktanten. Nur je zwei gegenüberliegende Oktanten sind noch gleichwertig. Auch die Bezeichnung nach Naumann schließt sich eng an die des rhombischen Systems an, doch besteht natürlich eine scheinbare trikline Pyramide aus vier voneinander ganz unabhängigen Flächenpaaren (Tetartopyramiden), z. B. P aus  $P' = \{111\}, P' = \{1\overline{1}1\},$  $P_{r} = \{11\overline{1}\}\$ und  $P_{r} = \{1\overline{1}\}$ . Ähnlich gestaltet sich die Bezeichnung bei den übrigen Formen, z. B. rechtes Hemi-Proto-

<sup>1)</sup> Nach den genannten Autoren ein "Doma".

prisma  $\infty$  P' {110}, linkes  $\infty$  'P {110}, oberes Hemi-Makrodoma 2 'P'  $\infty$  {201}, linkes Hemi-Brachydoma 3 'P',  $\infty$  {031}, wobei sich der Name jedesmal auf die betreffende, bei der üblichen Aufstellung vorn, bei einem Brachydoma oben gelegene Fläche bezieht  $^1$ ).

32. Asymmetrische oder triklin-hemiedrische Klasse. Hier fehlt jedes Symmetrieelement, die Anordnung der Flächen gehorcht nur dem Zonengesetz. Alle Oktanten sind ungleichwertig. Infolgedessen bildet jede einzelne Fläche eine selbständige Form (Fig. 37). Treten zwei Flächen auf, welche parallel sind, so unterscheiden sie sich durch ihr physikalisches



Verhalten. Man kann die einzelnen Formen in ähnlicher Weise bezeichnen, wie die entsprechenden der vorigen Klasse, doch muß man dabei für die übliche Aufstellung eines Kristalles hinzufügen, ob es sich um eine auf der vorderen oder hinteren Seite desselben bzw. eine rechts oder links, oben oder unten gelegene Fläche handelt<sup>2</sup>). Hier zeigt sich natürlich am deutlichsten die Überlegenheit der Millerschen Symbole.

<sup>1)</sup> v. Fedorow und v. Groth bezeichnen alle Formen dieser Klasse als Pinakoide:  $\{100\}$  erstes Pinakoid,  $\{010\}$  zweites Pinakoid,  $\{001\}$  drittes Pinakoid;  $\{0kl\}$  Pinakoid erster Art,  $\{h0l\}$  Pinakoid zweiter Art,  $\{hk0\}$  Pinakoid dritter und  $\{hkl\}$  Pinakoid vierter Art.

<sup>2)</sup> Nach den genannten Autoren heißt jede Form dieser Klasse ein (positives oder negatives) Pedion; im übrigen ist die Benennung analog zu jener der pinakoidalen Klasse.

Wie wir vorhin sahen, gibt es unter den 32 möglichen Kristallklassen nur zwei, welchen weder eine Symmetrieebene noch eine Deckachse zukommt, und von denen die eine (31) nur ein Zentrum der Symmetrie, die andere (32) überhaupt kein Symmetrieelement besitzt. Wir wollen nun im folgenden, umgekehrt wie in der vorhergehenden Entwickelung, von dieser letzteren Klasse ausgehen und durch Hinzufügung immer weiterer Symmetrieelemente zur höchstsymmetrischen Klasse gelangen. Doch soll hierbei in etwas anderer Weise verfahren werden, um die Darstellung und Charakterisierung der verschiedenen Klassen möglichst einfach und gleichartig zu gestalten 1).

Die Gesamtheit aller möglichen Kristallformen läßt sich in zwei sehr ungleich große Gruppen einteilen, nämlich in solche mit gewissen Richtungen, welche sich von benachbarten Richtungen wesentlich, d. h. hinsichtlich der damit verbundenen Symmetrieverhältnisse unterscheiden, und in solche ohne derartige Richtungen. Solche Richtungen sind kristallonomische, d. h. diejenigen möglicher Kristallkanten; sie seien allgemein als Achsen bezeichnet. Alle Deck- und Spiegelachsen sind Achsen in dem erwähnten Sinne. Demgemäß kann man die 32 möglichen Kristallklassen in axiale und anaxiale einteilen. den anaxialen gehören nur die asymmetrische (triklin-hemiedrische) und die pinakoidale (triklin-holoedrische); erstere ist nur durch das Gesetz der rationalen Achsenschnitte bzw. das Gesetz des Zonenverbandes, letztere außerdem durch ein Zentrum der Symmetrie charakterisiert. Von den übrigen 30 Klassen besitzen 12 keine Symmetrieebene, 20 kein Zentrum der Symmetrie. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, die Entwickelung dieser 30 axialen Klassen mit Hilfe der Deck- und Spiegelachsen vorzunehmen. wobei es nur nötig ist, den Begriff der ersteren um ein geringes zu erweitern. Ebenso wie man nämlich von einer zwei-, drei-, vier- oder sechszähligen Deckachse redet, welche jedesmal mit einer ausgezeichneten Kantenrichtung zusammenfällt, kann man auch von einer einzähligen Deckachse sprechen, indem man dar-

<sup>1)</sup> Hierbei folgen wir der vom Verfasser herausgegebenen, bei W. Engelmann in Leipzig erschienenen Schrift: "Darstellung der 32 möglichen Kristallklassen auf Grund der Deck- und Spiegelachsen", auf welche hinsichtlich der weitergehenden Ausführungen verwiesen sei.

unter gleichfalls eine Achse in unserem Sinne, also eine ausgezeichnete Kantenrichtung versteht, um welche eine Drehung des Kristalles um 360° erforderlich ist, um die Ausgangsstellung wieder zu erreichen. An und für sich gilt dies natürlich für jeden Körper und jede beliebige Richtung als Drehungsachse, allein es handelt sich hier um eine Kante, welche sich durch gewisse Symmetrieeigenschaften wesentlich von anderen Kantenrichtungen unterscheidet. Dies kann z. B. daran liegen, daß zu der betreffenden Kante eine Symmetrieebene senkrecht steht. Wir werden indessen nur in einem Falle in die Lage kommen, eine solche Deckachse einzuführen, um die Symmetrieverhältnisse der betreffenden Klasse auszudrücken.

Will man nun die 30 axialen Klassen durch ihre Deck- und Spiegelachsen charakterisieren, so ist zunächst darauf zu achten, ob die letzteren mit Symmetrieebenen in der Weise kombiniert sind, daß solche ihnen parallel gehen. Durch eine ein-, zwei-, drei-, vier- oder sechszählige Deckachse können entsprechend eine bis sechs Symmetrieebenen gehen; solche Deckachsen seien als homogene bezeichnet. Andererseits werden Deckachsen, in denen keine Symmetrieebenen liegen, inhomogene genannt. Auch Spiegelachsen können homogen oder inhomogen sein; durch die homogenen vierzähligen gehen zwei, durch die sechszähligen drei Symmetrieebenen.

Verbindet sich eine Deckachse mit einer zu ihr normalen Symmetrieebene, so bezeichnen wir sie als symmetrisch, im anderen Falle als unsymmetrisch; eine Spiegelachse ist natürlich stets unsymmetrisch. Bei den unsymmetrischen Deckachsen sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden. Treten an beiden Enden derselben ungleichartige Flächen oder gleichartige in verschiedener Anordnung auf, so nennen wir sie polar. Ist jedoch an den beiden Enden der Achse die gleiche Flächenanordnung vorhanden, sind aber die Flächen auf der einen Seite gegen die auf der anderen um einen bei den verschiedenen Formen wechselnden Winkel gedreht, so bezeichnen wir die betreffende unsymmetrische Deckachse als eine gewundene<sup>1</sup>). Dabei fallen

<sup>1)</sup> Diese wie auch die übrigen Bezeichnungen für die verschiedenen Deck- und Spiegelachsen beziehen sich natürlich auf die Anordnung der Flächen in der Richtung jener Achsen, werden

jedoch die Halbierungslinien jener Drehungswinkel für alle Formen zusammen, woraus folgt, daß mit einer solchen n-zähligen Deckachse noch n dazu senkrechte, zweizählige Deckachsen verbunden sind.

Was die Spiegelachsen betrifft, so können dieselben natürlich nicht polar sein. Ferner sind zwar die an den beiden Enden dieser Achsen auftretenden Flächen gegeneinander gedreht, aber der Drehungswinkel hat für alle Formen einen konstanten Wert von 90° bzw. 60°. Hierbei ist dann auch die Möglichkeit gegeben, daß die betreffenden Spiegelachsen homogen sein können.

Man hat also zu unterscheiden:

#### Deckachsen:

- 1. homogene { symmetrische, unsymmetrische (polare).
- 2. inhomogene { symmetrische, unsymmetrische (polare oder gewundene).

### Spiegelachsen:

- 1. homogene.
- 2. inhomogene.

Abgesehen von den beiden anaxialen Klassen (der 32. und 31. oben) lassen sich alle gemäß dem Grundgesetz der Kristallographie an den Kristallen möglichen Symmetriearten, also auch alle möglichen Kombinationen von Deck- und Spiegelachsen mit Symmetrieebenen durch die betreffende Definition einer solchen Achse ausdrücken. Hierdurch kann man also die 30 axialen Klassen kurz und bestimmt bezeichnen und in übersichtlicher Weise gruppieren. Es ergeben sich bei denselben folgende Gruppen:

1. monogonale Gruppe
2. digonale , 5. hexagonale ,
3. tetragonale , 6. reguläre ,

also den letzteren nur in übertragener Bedeutung beigelegt. — Da eine homogene Deckachse, wie man leicht einsieht, keine gewundene sein kann, so ist es eigentlich überflüssig, eine gewundene Deckachse noch besonders als inhomogen zu bezeichnen. Wenn dies im folgenden dennoch geschieht, so tun wir es wegen der Gleichförmigkeit der Darstellung.

- 1. Zur monogonalen Gruppe gehört nur eine 1), die domatische (monoklin-hemiedrische) Klasse (30), welche durch eine inhomogene, symmetrische, einzählige Deckachse, parallel der Orthodiagonale, charakterisiert ist. Die einzige vorhandene Symmetrieebene steht nach dem Gesagten senkrecht zur Orthodiagonale; in ihr liegen die beiden anderen kristallographischen Achsen, welche sich schiefwinklig schneiden. Ein solches Achsenkreuz kommt auch den beiden folgenden Klassen zu. Die allgemeinste Form dieser Klasse besitzt zwei Flächen, welche sich innerhalb der Symmetrieebene schneiden. Es fehlt also ein Zentrum der Symmetrie.
  - 2. Die digonale Gruppe umfaßt die fünf Klassen, welche nur zweizählige Deckachsen besitzen. Ist nur eine solche Deckachse, sonst aber kein Symmetrieelement vorhanden, so ist jene Achse eine inhomogene, polare und wir gelangen zur sphenoidischen (monoklin-hemimorphen) Klasse (29). Ihre allgemeinste Form wird von zwei Flächen gebildet, die auf derselben Seite der Deckachse (Orthodiagonale) liegen. Kommt noch eine zur Deckachse normale Symmetrieebene hinzu, so erhält man die prismatische (monoklin-holoedrische) Klasse (28) mit einer inhomogenen, symmetrischen, zweizähligen Deckachse. Die Flächenzahl einer Form allgemeinster Art ist hier auf vier gestiegen. Die Symmetrieebene bedingt ein Zentrum der Symmetrie.

Nimmt man die Existenz einer inhomogenen, gewundenen, zweizähligen Deckachse an, so erfordert eine solche noch zwei andere, zu ihr und unter sich normale, inhomogene, zweizählige Deckachsen (den Grund hierfür s. S. 56). Diese letzteren sind ebenfalls gewunden, so daß die betreffende bisphenoidische (rhombisch-hemiedrische) Klasse (27) auch durch drei ungleiche, aufeinander senkrechte, gewundene, zweizählige Deckachsen gekennzeichnet ist, welche zugleich als kristallographische Achsen gewählt werden. Die allgemeinste Form ist ein rhombisches, von vier ungleichseitigen Dreiecken umschlossenes Sphenoid.

<sup>1)</sup> Hinsichtlich des Nachweises, daß es nur eine monogonale Klasse geben kann, sei auf die oben (S. 54) zitierte Schrift des Verfassers verwiesen.

Eine homogene, zweizählige Deckachse kann entweder polar oder symmetrisch sein. Im ersteren Falle entspricht ihr die pyramidale (rhombisch-hemimorphe) Klasse (26), im letzteren die bipyramidale (rhombisch-holoedrische, 25). Der Begriff einer homogenen, symmetrischen, zweizähligen Deckachse schließt das Vorhandensein von drei, aufeinander senkrechten Symmetrieebenen ein, welche hier ungleichwertig sind. Hieraus folgt weiter die Existenz von drei, aufeinander senkrechten, homogenen und symmetrischen, zweizähligen Deckachsen; dieselben sind gleichzeitig kristallographische Achsen. Die allgemeinsten Formen der beiden letzten Klassen (26 und 25) sind eine offene bzw. eine geschlossene rhombische Pyramide.

3. Die tetragonale Gruppe beginnt mit der bisphenoidischen (tetragonal-tetartoedrischen) Klasse (24), welche als einziges Symmetrieelement eine inhomogene, vierzählige Spiegelachse besitzt. Geschlossene Formen sind hier die quadratischen Sphenoide erster, zweiter und (im allgemeinsten Falle) dritter Art. Die bei der üblichen Aufstellung horizontalen, zueinander senkrechten Kanten der Sphenoide zweiter Art geben die Richtung der beiden gleichen Nebenachsen an, welche mit der Spiegelachse (als Hauptachse) das kristallographische Achsenkreuz bilden; die entsprechenden Kanten der Sphenoide erster Art bezeichnen die Richtung der Zwischenachsen, welche die von den Nebenachsen gebildeten Winkel halbieren. Ein solches Achsenkreuz ist allen sieben Klassen der tetragonalen Gruppe gemeinsam.

Geht die inhomogene, vierzählige Spiegelachse in eine homogene über, so gelangt man zur tetragonal-skalenoedrischen (sphenoidisch-hemiedrischen) Klasse (20), deren allgemeinste Form, ein tetragonales Skalenoeder, von acht Flächen umschlossen wird. Die homogene, vierzählige Spiegelachse bedingt aber noch, ähnlich wie eine zweizählige, gewundene Deckachse, das Vorhandensein von zwei, unter sich und zu jener senkrechten, inhomogenen, gewundenen, zweizähligen Deckachsen, welche den Nebenachsen parallel gehen.

Die übrigen fünf Klassen der tetragonalen Gruppe besitzen sämtlich eine vierzählige Deckachse (kristallographische Hauptachse) und entsprechen im einzelnen den fünf Klassen der digonalen Gruppe. So hat man in der tetragonal-pyramidalen (hemiedrisch-hemimorphen) Klasse (23) eine inhomogene, polare, vierzählige Deckachse als einziges Symmetrieelement. Man unterscheidet hier offene, tetragonale Pyramiden erster, zweiter und (als allgemeinste Formen) dritter Art (Proto-, Deutero-, Tritopyramiden). Die Schnittlinien der Flächen einer Deuteropyramide mit einer zur Hauptachse senkrechten Ebene geben die Richtung der beiden Nebenachsen an, während die Schnittlinien einer Protopyramide den Zwischenachsen parallel gehen.

Indem nun die vierzählige Deckachse höhere Grade der Symmetrie annimmt, d. h. der Reihe nach zu einer inhomogenen symmetrischen oder zu einer gewundenen, dann zu einer homogenen polaren, endlich zu einer homogenen symmetrischen wird, gelangt man zur tetragonal-bipyramidalen (pyramidal-hemiedrischen) und zur trapezoedrischen (trapezoedrisch-hemiedrischen), dann zur ditetragonal-pyramidalen (holoedrisch-hemimorphen) und endlich zur ditetragonal-bipyramidalen (tetragonal-holoedrischen) Klasse (21, 22, 19 und 18). Die allgemeinsten Formen sind dabei eine geschlossene tetragonale Pyramide dritter Art (21), ein tetragonales, von acht Flächen umschlossenes Trapezoeder (22), eine offene, ditetragonale Pyramide (19), eine geschlossene, ditetragonale Pyramide (18). Wie die jedesmalige Bezeichnung der vierzähligen Deckachse erkennen läßt bzw. ihr Symmetriegrad es mit sich bringt, treten zu ihr in diesen vier Klassen der Reihe nach hinzu: 1. die Hauptsymmetrieebene, senkrecht zur Deckachse; 2. vier, zu je zwei gleiche, gewundene zweizählige Deckachsen, parallel den Nebenund Zwischenachsen; 3. zwei primäre und zwei sekundäre Hauptschnitte, parallel den Neben- und Zwischenachsen; 4. die Hauptsymmetrieebene und die vier Hauptschnitte, sowie vier, zu je zwei gleiche, homogene und symmetrische, zweizählige Deckachsen, entsprechend den Neben- und Zwischenachsen. In den beiden bipyramidalen Klassen (21 und 18) gibt es auch ein Zentrum der Symmetrie.

Die oben angewandte Charakterisierung der betreffenden Klassen allein durch die entsprechend definierte vierzählige Deckachse läßt, wie man sieht, die Beziehungen der aufeinander folgenden Klassen zueinander besonders deutlich hervortreten und zeichnet sich durch ihre Kürze aus.

4. Die trigonale Gruppe umfaßt fünf Klassen, welche den fünf letzten der vorigen Gruppe entsprechen. Demnach kann die dreizählige Deckachse (kristallographische Hauptachse) zunächst eine inhomogene, polare und das einzige Symmetrieelement sein; die betreffende Klasse (17) ist die trigonal-pyramidale (ogdoedrische des hexagonalen Systems). Es gibt darin offene trigonale Pyramiden erster, zweiter und (als allgemeinste Formen) dritter Art. Die Flächen einer Pyramide erster Art schneiden eine zur Hauptachse normale Ebene in einem gleichseitigen Dreieck, dessen Seiten die Richtung der Nebenachsen angeben, während die Schnittlinien einer trigonalen Pyramide zweiter Art den in derselben Ebene liegenden Zwischenachsen parallel gehen. Die folgende trigonal-bipyramidale (trigonal-tetartoedrische) Klasse (14) ist durch eine inhomogene, symmetrische, dreizählige Deckachse charakterisiert; sie besitzt, wie alle Klassen dieser Gruppe, kein Zentrum der Symmetrie. Die trigonalen Pyramiden sind hier geschlossene.

Besonders wichtig ist die trigonal-trapezoedrische (trapezoedrisch-tetartoedrische) Klasse (16), bei welcher man eine gewundene, dreizählige Deckachse hat. Eine solche Deckachse bedingt die Existenz von drei gleichen, dazu senkrechten, inhomogenen, zweizähligen Deckachsen, welche den Nebenachsen parallel gehen. Wegen der Dreizähligkeit und Inhomogenität der Hauptachse treten an den Enden je einer Nebenachse die Flächen der allgemeinsten Form (eines trigonalen Trapezoeders) in ungleicher Anordnung auf, jene Achsen sind also polar.

Geht die dreizählige Achse in eine homogene über, so kann sie eine polare oder eine symmetrische sein. Im ersteren Falle gelangt man zur ditrigonal-pyramidalen (rhomboedrischhemimorphen), im zweiten zur ditrigonal-bipyramidalen (trigonal-hemiedrischen) Klasse (12 und 8). In dieser letzteren Klasse müssen wegen des Charakters der dreizähligen Deckachse die Zwischenachsen homogene, zweizählige Deckachsen sein; dieselben sind unsymmetrisch und polar. Die allgemeinsten Formen der beiden eben genannten Klassen sind eine offene bzw. eine geschlossene ditrigonale Pyramide.

5. Die hexagonale Gruppe zeigt in ihren sieben Klassen vollkommene Analogie mit denjenigen der tetragonalen Gruppe. Demgemäß beginnt sie mit zwei Klassen, welche eine sechszählige

Spiegelachse besitzen und so gleichsam den Übergang von der trigonalen Gruppe zu den fünf Klassen mit einer sechszähligen Deckachse bilden. Die sechszählige Achse ist kristallographische Hauptachse.

Eine inhomogene, sechszählige Spiegelachse kommt der rhomboedrischen (rhomboedrisch-tetartoedrischen) Klasse Man unterscheidet darin Rhomboeder erster, zweiter und (als allgemeinste Formen) solche dritter Art. Die Flächen eines Rhomboeders erster Art schneiden eine zur Spiegelachse normale Ebene in Linien, welche die Richtung der drei Nebenachsen angeben, diejenigen eines Rhomboeders zweiter Art liefern Schnittlinien, welche den Zwischenachsen parallel gehen. Geht die inhomogene Spiegelachse in eine homogene über, so kommen in der ditrigonal-skalenoedrischen (rhomboedrisch-hemiedrischen) Klasse (9) zu diesem Symmetrieelement mit den drei. durch die Haupt- und je eine Zwischenachse gehenden sekundären Hauptschnitten noch drei, den Nebenachsen entsprechende Deck-Dieselben sind zweizählig, inhomogen und symachsen hinzu. metrisch. Die allgemeinste Form ist hier ein, von zwölf Flächen umschlossenes hexagonales Skalenoeder.

Eine sechszählige, inhomogene, polare Deckachse charakterisiert die hexagonal-pyramidale (pyramidal-hemiedrisch-hemimorphe) Klasse (13). Hier unterscheidet man offene hexagonale Pyramiden erster, zweiter und (als allgemeinste Formen) solche dritter Art (Proto-, Deutero-, Tritopyramiden). Die Flächen einer Protopyramide schneiden eine zur Deckachse normale Ebene in Linien parallel den drei Nebenachsen, während die Schnittlinien einer Deuteropyramide die Richtung der drei Zwischenachsen In der hexagonal-bipyramidalen (pyramidalhemiedrischen) Klasse (10) kommt zu der inhomogenen, sechszähligen Deckachse eine dazu senkrechte Symmetrieebene (Hauptsymmetrieebene), wodurch jene Achse eine symmetrische wird; zugleich stellt sich ein Zentrum der Symmetrie ein. hexagonalen Pyramiden werden dadurch zu geschlossenen. die sechszählige Deckachse eine gewundene, so bedingt sie die Existenz von sechs zu ihr normalen, abwechselnd gleichen, inhomogenen und gewundenen, zweizähligen Deckachsen, welche mit den Neben- und Zwischenachsen zusammenfallen. Fall in der hexagonal-trapezoedrischen (trapezoedrischhemiedrischen) Klasse (11), deren allgemeinste Form ein von zwölf Flächen umschlossenes hexagonales Trapezoeder darstellt.

In den beiden letzten Klassen dieser Gruppe ist die sechszählige Deckachse eine homogene, und zwar eine polare in der dihexagonal-pyramidalen (holoedrisch-hemimorphen), eine symmetrische in der dihexagonal-bipyramidalen (hexagonal-holoedrischen) Klasse (7 und 6). Die allgemeinste Form ist eine offene, bzw. eine geschlossene dihexagonale Pyramide. Hier gibt es also neben der sechszähligen Deckachse sechs durch dieselbe gehende Symmetrieebenen (drei primäre und drei sekundäre Hauptschnitte), dazu im letzteren Falle die Hauptsymmetrieebene. Deshalb sind in der dihexagonal-bipyramidalen Klasse noch sechs, den Neben- und Zwischenachsen entsprechende, zu je drei gleiche, homogene und symmetrische zweizählige Deckachsen vorhanden, dabei ein Zentrum der Symmetrie. Alle diese Symmetrieelemente der höchstsymmetrischen Klasse (6) der hexagonalen Gruppe sind einbegriffen in der kurzen Charakterisierung dieser Klasse durch eine homogene, symmetrische, sechszählige Deckachse.

6. Die reguläre Gruppe umfaßt diejenigen fünf Klassen, welchen drei gleiche, aufeinander senkrechte Deckachsen (kristallographische Achsen) zukommen. Letztere können zweizählig, vierzählige Spiegelachsen oder vierzählige Deckachsen sein. erkennt leicht, daß dabei polare Achsen ausgeschlossen sind, sowie daß drei gleiche, aufeinander senkrechte, inhomogene zweizählige Deckachsen nicht symmetrisch sein können. solche zweizählige Achsen können also nur gewundene sein 1). In diesem Falle bedingen sie in der betreffenden tetraedrischpentagondodekaedrischen (regulär-tetartoedrischen) Klasse (5) zwölf Flächen allgemeinster Art, welche ein tetraedrisches Pentagondodekaeder bilden. Aus der Gleichwertigkeit der genannten drei Achsen folgt weiter, daß es vier dreizählige Deckachsen geben muß, welche zu den zweizähligen gleich geneigt sind. stehen auf den Flächen von {111} senkrecht. Solche vier gleiche dreizählige Deckachsen (eventuell sechszählige Spiegelachsen) kommen notwendig allen Klassen der regulären Gruppe zu. Endlich folgt hier aus dem Charakter der zweizähligen Deckachsen, daß die Flächenverteilung in den benachbarten Oktanten eine

<sup>1)</sup> Vgl. die zitierte Schrift des Verfassers, S. 20.

verschiedene und in den abwechselnden die gleiche ist, daß demnach die dreizähligen Deckachsen polare sind. Damit sind die Symmetrieelemente dieser Klasse erschöpft; es gibt hier weder eine Symmetrieebene, noch ein Zentrum der Symmetrie.

Sind drei gleiche, aufeinander senkrechte, homogene zweizählige Deckachsen vorhanden, so gibt es auch normal zu jeder eine, im ganzen drei gleiche Symmetrieebenen (Hauptsymmetrieebenen, parallel zu den Achsenebenen). Die betreffende dyakisdodekaedrische (pentagonal-hemiedrische) Klasse (3) ist also durch drei gleiche, aufeinander senkrechte, homogene und symmetrische, zweizählige Deckachsen charakterisiert. Diese Deckachsen bewirken eine Anordnung der 24 Flächen der allgemeinsten Form, eines Dyakisdodekaeders, bei welcher die vier dreizähligen Deckachsen zu sechszähligen Spiegelachsen werden; es ist also auch ein Zentrum der Symmetrie vorhanden.

Die drei gleichen, aufeinander senkrechten Deckachsen können ferner vierzählige Spiegelachsen sein; dies ist der Fall in der hexakistetraedrischen (tetraedrisch-hemiedrischen) Klasse (2). Eine weitere Überlegung 1) lehrt, daß jene Spiegelachsen homogene sein müssen. Sie führen nämlich zu einer Flächenanordnung der allgemeinsten Form, eines Hexakistetraeders, die symmetrisch ist nach sechs Ebenen, welche die von den Achsenebenen gebildeten Winkel halbieren (gewöhnliche Symmetriebenen). Da die Flächen eines Hexakistetraeders nur in den abwechselnden Oktanten gleich angeordnet sind, müssen die vier dreizähligen Deckachsen hier polare sein; und da je drei gewöhnliche Symmetriebenen durch eine solche Deckachse gehen, so sind diese Achsen auch homogen. Ein Zentrum der Symmetrie kann in dieser Klasse nicht vorhanden sein.

Wir kommen nun noch zu den beiden Fällen, in welchen die drei gleichen, aufeinander senkrechten Deckachsen vierzählig sind. Es wurde schon bemerkt, daß dieselben keine polaren sein können. Sie können auch nicht inhomogen und zugleich symmetrisch sein, weil hierdurch die Inhomogenität wieder aufgehoben würde. Die drei vierzähligen Deckachsen können also nur inhomogen und gewunden oder homogen und symmetrisch sein.

Drei solche inhomogene und gewundene Achsen führen

<sup>1)</sup> L. c., S. 23.

in der pentagon-ikositetraedrischen (gyroedrisch-hemiedrischen) Klasse (4) zu einer allgemeinsten Form, einem Pentagon-Ikositetraeder, welche von 24 Flächen umschlossen wird und keine Symmetrieebene besitzt. Die Anordnung der Flächen ist derart, daß zu den vierzähligen Deckachsen und den auch hier notwendig vorhandenen vier dreizähligen noch sechs zweizählige hinzutreten, welche die von den vierzähligen Deckachsen gebildeten Winkel halbieren, also zu den Flächen des Rhombendodekaeders senkrecht stehen. Alle Deckachsen dieser Klasse sind gewundene, ganz so wie bei der rhombisch-bisphenoidischen, tetragonal- und hexagonal-trapezoedrischen Klasse (27, 22 und 11).

Gehen endlich die drei, aufeinander senkrechten, vierzähligen Deckachsen in homogene über, so werden sie notwendig zu symmetrischen. Gleichzeitig stellen sich neben den drei Hauptsymmetrieebenen die sechs gewöhnlichen Symmetrieebenen ein, welche sowohl die zweizähligen wie die dreizähligen Deckachsen zu homogenen machen. Man kann also sagen: durch die Umwandlung der inhomogenen Deckachsen in homogene gelangt man von der pentagonikositetraedrischen zur höchstsymmetrischen Klasse (1), welche als die hexakisoktaedrische (regulärholoedrische) bezeichnet wird. Die Verteilung der 48 Flächen der allgemeinsten Form dieser Klasse, eines Hexakisoktaeders, ist eine solche, daß die dreizähligen Deckachsen zugleich sechszählige Spiegelachsen sind. Natürlich ist auch ein Zentrum der Symmetrie vorhanden.

Nachstehend sind gemäß der vorhergehenden Entwickelung sämtliche Kristallklassen noch einmal zusammengestellt, und zwar in der dort gewählten Reihenfolge.

Übersicht über die 32 möglichen Kristallklassen.

#### I. Anaxiale Klassen.

- 1. Ohne Zentrum der Symmetrie (asymmetrische Klasse).
- 2. Mit Zentrum der Symmetrie (pinakoidale Klasse).

#### II. Axiale Klassen.

#### A. Monogonale Gruppe (monoklin).

3. Eine inhomogene, symmetrische, einzählige Deckachse (domatische Klasse).

## B. Digonale Gruppe (monoklin und rhombisch).

- 4. Eine inhomogene, polare, zweizählige Deckachse (sphenoidische Klasse).
- Eine inhomogene, symmetrische, zweizählige Deckachse (prismatische Klasse).
- Eine (bzw. drei ungleiche) inhomogene, gewundene, zweizählige Deckachse (rhombisch - bisphenoidische Klasse).
- 7. Eine homogene, polare, zweizählige Deckachse (rhombisch-pyramidale Klasse).
- 8. Eine (bzw. drei ungleiche) homogene, symmetrische, zweizählige Deckachse (rhombisch-bipyramidale Klasse).

## C. Tetragonale Gruppe.

- 9. Eine inhomogene, vierzählige Spiegelachse (tetragonal-bisphenoidische Klasse).
- Eine homogene, vierzählige Spiegelachse (tetragonalskalenoedrische Klasse).
- 11. Eine inhomogene, polare, vierzählige Deckachse (tetragonal-pyramidale Klasse).
- Eine inhomogene, symmetrische, vierzählige Deckachse (tetragonal-bipyramidale Klasse).
- 13. Eine inhomogene, gewundene, vierzählige Deckachse (tetragonal-trapezoedrische Klasse).
- 14. Eine homogene, polare, vierzählige Deckachse (ditetragonal-pyramidale Klasse).
- 15. Eine homogene, symmetrische, vierzählige Deckachse (ditetragonal-bipyramidale Klasse).

## D. Trigonale Gruppe.

- 16. Eine inhomogene, polare, dreizählige Deckachse (trigonal-pyramidale Klasse).
- 17. Eine inhomogene, symmetrische, dreizählige Deckachse (trigonal-bipyramidale Klasse).
- 18. Eine inhomogene, gewundene, dreizählige Deckachse (trigonal-trapezoedrische Klasse).
- 19. Eine homogene, polare, dreizählige Deckachse (ditrigonal-pyramidale Klasse).

20. Eine homogene, symmetrische, dreizählige Deckachse (ditrigonal-bipyramidale Klasse).

## E. Hexagonale Gruppe.

- Eine inhomogene, sechszählige Spiegelachse (rhomboedrische Klasse).
- 22. Eine homogene, sechszählige Spiegelachse (ditrigonalskalenoedrische Klasse).
- 23. Eine inhomogene, polare, sechszählige Deckachse (hexagonal-pyramidale Klasse).
- 24. Eine inhomogene, symmetrische, sechszählige Deckachse (hexagonal-bipyramidale Klasse).
- 25. Eine inhomogene, gewundene, sechszählige Deckachse (hexagonal-trapezoedrische Klasse).
- 26. Eine homogene, polare, sechszählige Deckachse (dihexagonal-pyramidale Klasse).
- 27. Eine homogene, symmetrische, sechszählige Deckachse (dihexagonal-bipyramidale Klasse).

## F. Reguläre Gruppe.

- 28. Drei gleiche, inhomogene, gewundene, zweizählige Deckachsen (tetraedrisch pentagondodekaedrische Klasse).
- 29. Drei gleiche, homogene, symmetrische, zweizählige Deckachsen (dyakisdodekaedrische Klasse).
- 30. Drei gleiche, homogene, vierzählige Spiegelachsen (hexakistetraedrische Klasse).
- 31. Drei gleiche, inhomogene, gewundene, vierzählige Deckachsen (pentagon-ikositetraedrische Klasse).
- 32. Drei gleiche, homogene, symmetrische, vierzählige Deckachsen (hexakisoktaedrische Klasse).

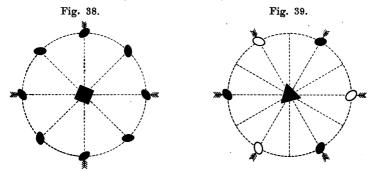
Bei der üblichen Art der Gadolinschen Projektion der einzelnen Kristallklassen wird in den Zeichen für die Deck- und Spiegelachsen auf die in obiger Entwickelung hervorgehobene spezielle Beschaffenheit dieser Achsen keine Rücksicht ge-

Eine vierzählige Deckachse z. B. wird in derselben Weise dargestellt, gleichgültig ob sie eine homogene oder in-Der Verfasser hat in der mehrfach zitierten homogene ist. Schrift eine modifizierte Art solcher Projektionen angewandt, bei welcher man schon an der Stellung der Zeichen für die verschiedenen Deck- und Spiegelachsen erkennen kann, ob es sich um eine homogene oder inhomogene Achse handelt. Die Symmetrieebenen sind dabei in der gewöhnlichen Art (durch ausgezogene Durchmesser oder Kreisbogen) dargestellt, so daß man auch sogleich ersehen kann, ob die betreffende Achse eine symmetrische oder unsymmetrische Deckachse ist. Dann aber sind zwar die Projektionspunkte der Flächen der allgemeinsten Formen nicht eingetragen, dafür jedoch die Symbole der Deckachsen immer so gerichtet, daß die Seiten derselben (der Dreiecke, Quadrate und Sechsecke), sowie die kurzen Achsen der Ellipsen dahin sich wenden, wo die betreffenden Flächen liegen. Dadurch erhält man eine deutliche Vorstellung von der Anordnung der Flächen, sowie von der Verschiedenheit ihrer Verteilung bei den zu ein und derselben Gruppe gehörigen Klassen. Eine einzählige Deckachse wird durch einen Kreis dargestellt, um anzudeuten, daß zur Deckung hier eine volle Umdrehung erforderlich ist (doch wird die Existenz einer solchen Achse nur bei der domatischen Klasse ausgedrückt, weil dieselbe hier die ganzen Symmetrieverhältnisse einschließt). Bei dem Symbol für eine vierzählige Spiegelachse ist innerhalb der schwarzen Ellipse ein weißes Quadrat. bei demjenigen einer sechszähligen Spiegelachse innerhalb eines schwarzen Dreiecks ein weißes Sechseck angebracht. Hierdurch wird auch hier erreicht, daß die Seiten der genannten (äußeren und inneren) Symbole bzw. die kurzen Ellipsenachsen stets nach den Flächen der betreffenden allgemeinsten Form Die in den Grundkreis fallenden kristallographischen Achsen sind auch hier wieder durch gefiederte Durchmesser dar-Sie entsprechen nicht immer einer Achse in dem S. 54 erörterten Sinne.

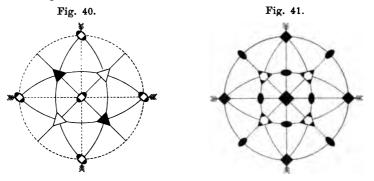
Als Beispiele solcher Projektionen sind in Fig. 38 bis 41 wiedergegeben diejenigen der tetragonal-trapezoedrischen und der trigonal-trapezoedrischen, ferner die der hexakistetraedrischen und der hexakisoktaedrischen Klasse. In den Figuren 39 und 40 ist durch die elliptischen bzw. dreieckigen schwarzen und weißen

Symbole zum Ausdruck gebracht, daß die betreffenden zweizähligen bzw. dreizähligen Deckachsen hier polare sind.

Wenn die oben durch ihre Symmetrieverhältnisse charakterisierten Kristallklassen bzw. Systeme eine scharfe Einteilung der Kristalle nach den geometrischen Eigenschaften ihrer Formen



gestatten, so gibt es andererseits eine Erscheinung, welche gleichsam darauf abzielt, die Grenzen zwischen diesen verschiedenen Abteilungen zu verwischen. Man beobachtet nämlich häufig, daß



ein Kristall, der sich in seinen Winkelwerten gewissen Grenzwerten und dadurch einer höheren Symmetrie, als ihm in Wirklichkeit zukommt, mehr oder weniger nähert, auch durch die Entwickelung der vorherrschenden Flächen, seinen sogenannten Habitus, jene höhere Symmetrie nachahmt. Man bezeichnet diese Erscheinung als Pseudosymmetrie. Die letztere wird oft noch verstärkt dadurch, daß solche Flächen, welche bei der

höheren Symmetrie Symmetrieebenen sein würden, hier aber diesen Charakter noch nicht besitzen, als Zwillingsebenen fungieren, demnach bei der betreffenden Verwachsung wenigstens für den ganzen Zwillingskristall gewissermaßen die Rolle von Symmetrieebenen spielen.

Der Bournonit, welcher im rhombischen System kristallisiert mit dem Achsenverhältnis a:b:c=0.9379:1:0.8968, zeigt einen vorderen (inneren) Prismenwinkel (110): (110) von 93040', nähert sich also damit dem tetragonalen System, welches 900 erfordert. Dementsprechend zeigen seine Kristalle auch in der Ausbildung der Kombinationen oft tetragonalen Habitus, indem sich {100} zu {010}, {101} zu {011}, {210} zu {120} gesellt. Auch ist Zwillingsbildung nach (110) sehr häufig. Ein anderes Beispiel liefert der ebenfalls rhombische Kupferglanz, bei welchem a:b:c = 0.5822:1:0.9701. Der vordere Prismenwinkel  $(110): (1\overline{1}0)$  ist hier  $119^{\circ}$  35', also sehr nahe  $120^{\circ}$ . Infolgedessen erscheint die Kombination {110} {010} {001} wie ein hexagonales Prisma mit Basis; zu {111} tritt wohl {021}, damit eine scheinbare hexagonale Pyramide bildend, zu {113} Sehr häufig sind Zwillinge nach (110). ebenso  $\{023\}$ . ähnlich dem Kupferglanz verhält sich der rhombische Witherit, dessen Kristalle meist wie hexagonale Pyramiden erscheinen. Auch in anderen Systemen findet man ähnliche Annäherungen an eine höhere Symmetrie. Der trikline Albit zeigt einen von 900 wenig abweichenden Winkel (001): (010), nähert sich also hierin dem monoklinen System, welches 90° erfordert. Gleichzeitig sind die beiden Hemiprismen {110} und {110}, dem letzteren System entsprechend, oft gleich stark entwickelt, und es findet ganz gewöhnlich Zwillingsbildung nach (010) statt. Die monokline Hornblende zeigt ein sechsseitiges Prisma, gebildet von {110} und {010}, welches in seinen Winkeln einem hexagonalen nahekommt, desgleichen der ebenfalls monokline Orthoklas [(110) :(110) bei Hornblende =  $124^{\circ}11'$ , bei Orthoklas =  $118^{\circ}47'$ ]. Allein der Orthoklas weist auch häufig vorherrschend die Formen {001} und {010} auf, welche ein scheinbares tetragonales Prisma bilden, dessen Kanten von {021} fast genau gerade abgestumpft werden. Dazu kommt Zwillingsbildung nach (021). klas nähert sich also in gewisser Beziehung dem hexagonalen, in

anderer dem tetragonalen System. Auch zum rhombischen System neigt er hin, indem die Basis {001} und das Hemidoma {101} unter sehr nahe gleichen Winkeln, einem rhombischen Makrodoma entsprechend, gegen die Vertikalachse geneigt sind; hierzu kommt eine häufige Zwillingsbildung nach (100), wodurch die scheinbare rhombische Symmetrie noch verstärkt wird.

Auf Grund eines umfangreichen Beobachtungsmaterials glaubt E. v. Fedorow 1) folgendes Gesetz aussprechen zu können: "Sämtliche Kristalle sind entweder pseudotetragonal oder pseudohexagonal im weiteren Sinne des Wortes, d. h. wenn man sogar solche Abweichungen als extreme Fälle zuläßt, wie 20°." Als Grenzgestalten wären dann die Formen derjenigen Kristalle aufzufassen, deren Symmetrieverhältnisse genau der Symmetrie einer Klasse des regulären, tetragonalen oder hexagonalen Systems entsprechen. Und nach Viola sind, mit Rücksicht auf die von den häufigsten Flächen gebildeten sogenannten Grund gestalten 2) der Kristalle folgende Fälle zu unterscheiden:

- 1. Grundgestalten, welche nach drei Richtungen des Raumes gleichförmig beschaffen sind (hexaedrische, oktaedrische und dodekaedrische Grundgestalten).
- 2. Viergliederige Grundgestalten, bei welchen entweder nur ein Flächenpaar mit zwei Zonen oder eine Zone mit zwei Flächenpaaren vorherrscht (tafelartig oder prismatisch, von tetragonalem Habitus).
- 3. Drei- oder sechsgliederige Grundgestalten, bei welchen entweder nur ein Flächenpaar mit drei Zonen oder nur eine Zone mit drei Flächenpaaren vorherrscht (tafelartig oder prismatisch, von trigonalem oder hexagonalem Habitus).

Gegen die Allgemeingültigkeit solcher Abgrenzungen kann eingewendet werden, daß die Kristalle in ihren Winkeln manchmal bedeutende Abweichungen von dem einen oder anderen Typus aufweisen, daß die Grundgestalten durch Übergänge miteinander verbunden sein können, daß endlich ein Kristall zuweilen je nach der gewählten Aufstellung zu der einen oder anderen Gruppe gerechnet werden kann. Andererseits wird in einer Reihe von

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallographie 38, 322.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Nach S. 21 diejenigen Flächen, welche zu den Richtungen der hauptsächlichsten Kohäsionsminima senkrecht stehen.

Fällen, insbesondere wenn es sich um chemisch ähnlich konstituierte Körper von auch äußerlich ähnlicher, aber hinsichtlich der Symmetrie verschiedener Kristallform handelt, wo also gleich sam ein Übergang von einer Symmetrieklasse in eine andere stattfindet, eine derartige Zusammenfassung von Nutzen sein. Dies gilt namentlich in betreff der später (Abschnitt VI) zu behandelnden Erscheinungen der sogenannten unvollkommenen Isomorphie und der Morphotropie.

Die Auffassung der hier behandelten Kristalle als pseudosymmetrische führt indes noch zu einer anderen bemerkens-Wenn ein Kristall in seinem Habitus und werten Folgerung. seinen Winkelverhältnissen einem höher symmetrischen System, als welchem er in Wirklichkeit angehört, nahekommt, so kann man seine Flächen auch auf ein Achsenkreuz beziehen, welches einem solchen des höher symmetrischen Systems ähnlich ist. Ein derartiges Achsenkreuz wird dann natürlich sowohl im Verhältnis der Achsenlängen wie in den Achsenwinkeln nicht oder nur teilweise solche Werte aufweisen, welche jenem System entsprechen. Bei einem pseudotetragonalen Kristall werden die beiden Achsen a nicht genau gleich sein, und der von ihnen gebildete Winkel braucht nicht genau gleich einem rechten zu sein. Ebenso wird bei pseudohexagonalen Kristallen keine völlige Gleichheit der sogenannten Nebenachsen stattfinden, noch werden die betreffenden Achsenwinkel genau den für das hexagonale System charakteristischen Wert von 60° aufweisen.

Indem man nun ein solches Achsenkreuz zugrunde legt und auf dasselbe die Flächen des betreffenden Kristalles bezieht, erhält man für solche, in Wirklichkeit verschiedene Formen, welche zusammen eine einfache Form höherer Symmetrie nachahmen, ein einziges Symbol, dessen Indices ebenso einfach oder noch einfacher sind, als die Indices in den Symbolen jener Formen, bezogen auf das eigentlich herrschende System. So können z. B. bei einem, dem rhombischen System angehörenden, pseudohexagonalen Kristall mit einem nahezu  $120^{\circ}$  betragenden Prismenwinkel die Formen  $\{110\} \propto P$  und  $\{010\} \propto \check{P} \propto$  zu einem scheinbaren hexagonalen Prisma  $\{10\bar{1}0\} \propto P$  zusammengefaßt werden. Ebenso bilden daselbst  $\{111\} P$  und  $\{021\} 2\check{P} \propto$  eine pseudohexagonale Protopyramide; das für beide Formen gemeinschaft-

liche Symbol ist demnach  $\{10\overline{1}1\}P$ . Treten an einem solchen Kristall in der Prismenzone die Formen  $\{100\} \infty \bar{P} \infty$  und  $\{130\} \infty \check{P}3$  auf, so bilden sie zusammen ein pseudohexagonales Deuteroprisma und können demnach durch das Symbol  $\{2\overline{1}10\} \infty P2$  ausgedrückt werden. Man sieht, daß bei einer solchen Auffassung bzw. Aufstellung pseudosymmetrischer Kristalle die Symbole im allgemeinen an Einfachheit gewinnen und die Zahl der letzteren sich leicht wesentlich vermindert. Die Entwickelung der Flächensymbole innerhalb der einzelnen Zonen erreicht hierbei einen weniger hohen Grad der Komplikation (vgl. hierüber Abschnitt V). Es ist hingegen nicht zu vergessen, daß dabei kristallographisch und physikalisch durchaus verschiedenartige Flächen zu ein und derselben Form zusammengefaßt werden.

### Dritter Abschnitt.

# Ermittelung der Symmetrieverhältnisse der Kristalle.

Bei der Ermittelung der Symmetrieverhältnisse eines Kristalls bzw. der Klasse, welcher der Kristall angehört, kommt an erster Stelle die goniometrische Untersuchung desselben in Be-Die Messung der von den verschiedenen Flächen gebildeten Winkel mit Hilfe des Reflexionsgoniometers, sowie die Bestimmung der verschiedenen, den Kristallbau beherrschenden Zonen führt dazu, gleichartige Flächen als zusammengehörig zu erkennen und die von solchen gebildeten Formen durch Symbole zu bezeichnen. Außer dem früher allein gebräuchlichen Goniometer mit einem horizontalen, geteilten Kreise bedient man sich neuerdings vielfach des von Czapski, Goldschmidt und v. Fedorow konstruierten zweikreisigen Instrumentes. Dasselbe besitzt zwei zueinander senkrechte, geteilte Kreise, wodurch es möglich wird, die Lage einer Fläche durch zwei Winkel, welche mit der Länge und Breite bei einer geographischen Ortsbestimmung zu vergleichen sind, auszudrücken (Theodolitgoniometer). Man geht dabei, wenn möglich, von einer Ebene aus, in welcher die Flächennormalen einer bestimmten und besonders wichtigen Zone des Kristalls liegen; die Achse der letzteren stellt man mit Hilfe der Justiervorrichtung der Drehungsachse des vertikalen Kreises parallel, wobei jene zur Zone senkrechte Fläche auch zum horizontalen Teilkreise senkrecht steht. Das von dieser Fläche (Polfläche) reflektierte Bild des beleuchteten Signals wird im Fernrohr eingestellt und ändert seine Stellung natürlich nicht, wenn nur die Achse des vertikalen Kreises gedreht wird. werden dadurch der Reihe nach die verschiedenen Zonenachsen, welche innerhalb der Polfläche liegen, in die vertikale Lage ge-

bracht, und ihre einzelnen Flächen können durch Drehung des horizontalen Kreises der Reihe nach im Fernrohr eingestellt Falls, wie bei Kristallen des triklinen Systems, keine zu einer Zonenachse normale Fläche vorhanden ist, so verfährt man im wesentlichen gleich, indem man mit Hilfe der Justiervorrichtung eine als Polfläche gewählte Fläche normal zur Achse des vertikalen Kreises richtet (nach der Einstellung bewegt sich ihr Signalbild bei der Drehung dieses Kreises nicht) und dann die übrigen Flächen, wie angegeben, einstellt. So erhält man bei der Ablesung an beiden Kreisen für jede Fläche zwei Winkel (bezogen auf die Polfläche und den einer zweiten Fläche entsprechenden Meridian), welche die Lage derselben bestimmen und die Berechnung aller anderen Winkel und der Symbole ermöglichen. beiden Winkel sind der Äquatorialwinkel \( \phi \) (auch Oralwinkel genannt) und der Meridianwinkel o (auch als Polarwinkel bezeichnet). Bei der stereographischen Projektion wählt man den vertikalen Kreis des Goniometers als Grundkreis. Infolgedessen fällt der Projektionspunkt der Polfläche in das Zentrum der Proiektion. Die Winkel v werden auf dem Grundkreis aufgetragen. die Winkel o vom Zentrum aus auf den Radien des Grundkreises mit Hilfe einer einfachen Konstruktion. Zweckmäßig bedient man sich eines Netzes, bei welchem der Grundkreis in 360° eingeteilt ist, und konzentrische Kreise die Polarwinkel angeben, vom Zentrum 0 aus gezählt. Man kann dann die bei der Messung für die einzelnen Flächen erhaltenen Winkel o und o direkt eintragen und erhält so die Projektionspunkte oder Örter der Flächen und im ganzen eine treue Abbildung des Kristalls.

Für gewisse kristallographische Arbeiten hat man es bequem gefunden, das Goniometer mit drei Kreisen zu versehen. Das erste Goniometer dieser Art wurde von Herbert Smith konstruiert. Das dreikreisige Kristallpolymeter von C. Klein dient nicht nur zur Messung der Kristallwinkel, sondern auch zur eingehenden optischen Untersuchung der Kristalle.

Die rein goniometrische Untersuchung eines Kristalls kann jedoch im allgemeinen nur dann zu einer sicheren Bestimmung der Symmetrieklasse desselben führen, wenn an demselben eine Form der allgemeinsten Art mit vollzählig oder annähernd vollzählig entwickelten Flächen zu beobachten ist. Denn die übrigen möglichen Gestalten sind sämmtlich Grenzformen und können als solche mehreren Klassen zugleich angehören. Als Beleg hierfür wählen wir die Formen des regulären Systems, wobei wir uns der Kürze halber folgender Zeichen bedienen wollen:

Ikositetraeder	i	Detoiddodekaeder	dd
Triakisoktaeder	to	Pentagondodekaeder.	p
Tetrakishexaeder	th	Tetraeder	t
Oktaeder	0	Dodekaeder	d
Triakistetraeder	tt	Würfel	$\boldsymbol{w}$

Außer der jedesmaligen Form allgemeinster Art trifft man nun in den fünf Klassen des regulären Systems folgende Grenzformen:

I. (hexakisokta- edrisch)	II. (hexakistetr.)	III. (dyakisdod.)	IV. (pentagoni- kos.)	V. (tetrpentag.)
i	tt	i	i	tt
to	dd	to	to	dd
th	th	. <b>p</b>	th	P
o	t	o	o	t
d	d	d	d	. <b>d</b>
w	10	10	10	w

Wie man sieht, sind i, to, th und o je dreimal, tt, dd, p und t je zweimal vertreten, während d und w in allen fünf Klassen erscheinen. Eine Bestimmung der einzelnen Klasse aus dem Auftreten einer solchen Grenzform ist also nicht möglich. Doch ist es möglich, worauf Naumann (S. 33) hingewiesen hat, die fünfte Klasse von der zweiten und dritten dann zu unterscheiden, wenn an einem Kristall der ersteren neben einem Pentagondodekaeder noch ein Tetraeder erscheint, wie es bei Natriumchlorat der Fall ist. Eine solche Kombination kann natürlich in den Klassen II und III nicht vorkommen.

An den Kristallen vieler Körper sind die allgemeinsten Formen bis jetzt nur sehr selten oder überhaupt nicht beobachtet worden. Im letzteren Falle hat man solche Kristalle wohl der entsprechenden höchstsymmetrischen Klasse zugerechnet, bis die Untersuchung mit Hilfe anderer Methoden ergab, daß dieselben in Wirklichkeit einer weniger symmetrischen Klasse angehören. Manchmal gibt jedoch auch die Beschaffenheit der verschiedenen Flächen, die Streifung oder Zeichnung derselben zu dieser Bestimmung schon mehr oder weniger sichere Anhaltspunkte.

In den nicht holoedrischen Klassen treten die allgemeinsten, oft auch noch andere Formen in verschiedenen Stellungen oder Modifikationen auf. Bietet nun ein Kristall, welcher einer solchen Klasse angehört, eine derartige Form in mehr als einer Stellung dar, so weist er scheinbar eine höhere Symmetrie auf, als ihm in Wirklichkeit zukommt. Auch hierdurch kann die Bestimmung der betreffenden Klasse durch die rein goniometrische Untersuchung erschwert werden.

Neben der goniometrischen Prüfung ist es nun ganz besonders das Studium des physikalischen Verhaltens, welches zur Ermittelung der Symmetrieklasse eines Kristalles führt. Doch schmiegen sich die verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Kristalle nicht in gleichem Maße an die Symmetrie derselben an, indem sie in geringerem oder höherem Grade mit den kristallographisch verschiedenen Richtungen variieren. In höherem Grade ist dies z. B. der Fall bei der Elastizität, der Fortpflanzung des Schalles, der Kohäsion (Spaltbarkeit und Härte) und der Pyroelektrizität - wobei Härte und Pyroelektrizität auch eine Verschiedenheit nach entgegengesetzter Richtung erkennen lassen ---, in geringerem Grade bei der Fortpflanzung von Licht- und Wärmestrahlen, sowie bei der Ausdehnung durch Wärme und Zug. Eine praktische Bedeutung zur Bestimmung der Kristallklassen kommt jedoch unter den genannten Erscheinungen wesentlich nur der Kohäsion (Spaltbarkeit), der Pyroelektrizität (zur Ermittelung der Hemimorphie bzw. einer oder mehrerer polarer Achsen), sowie ganz besonders dem optischen Verhalten durchsichtiger (bzw. in dünnen Platten pellucider) Kristalle zu, weshalb von diesem letzteren hier zunächst die Rede sein soll.

Die Erscheinungen der gewöhnlichen Lichtbrechung bzw. Doppelbrechung in Kristallen lassen sich im allgemeinen auf ein dreiachsiges Ellipsoid beziehen, dessen Achsenlängen den drei Hauptbrechungsindices entsprechen, wobei jedoch wiederum jeder Art von homogenem Lichte bzw. jeder Wellenlänge ein besonderes

Ellipsoid zukommt. Es ist nicht möglich, an dieser Stelle näher hierauf einzugehen, sondern es muß in bezug auf die Ableitung der optischen Erscheinungen an Kristallen aus den sogenannten Indexflächen auf die betreffenden Lehrbücher von v. Groth, Liebisch u. a. verwiesen werden. Indessen ist leicht einzusehen, inwieweit zunächst die erwähnten optischen Verhältnisse eine Einordnung der Kristalle in verschiedene Abteilungen bzw. Systeme ermöglichen (über Zirkularpolarisation s. weiter unten). Es sind folgende Fälle zu unterscheiden:

I. Die Indexflächen für verschiedenfarbiges Licht sind dreiachsige Ellipsoide, deren Achsen sämtlich verschieden gerichtet sind, so daß der Gesamtheit der Indexflächen bei zusammenfallenden Mittelpunkten keine Symmetrieebene mehr zukommt. Dies ist der Fall in beiden Klassen des triklinen Systems. Ob es sich aber um die asymmetrische (triklin-hemiedrische) oder die pinakoidale (triklin-holoedrische) Klasse handelt, kann nach den hier in Betracht kommenden Erscheinungen nicht entschieden werden, weil die erste Klasse sich von der zweiten durch das Fehlen eines Zentrums der Symmetrie unterscheidet, der Komplex der Indexflächen aber stets ein Zentrum der Symmetrie besitzt. Für das optische Verhalten der Kristalle gibt es keine entgegengesetzt ungleichen Richtungen, wie es nach obigem für Härte und Pyroelektrizität der Fall ist.

II. Je eine Achse der verschiedenen dreiachsigen Ellipsoide ist gleichgerichtet, weshalb der ganze Komplex eine zu jener Achse senkrechte Symmetrieebene besitzt, welche für jedes Ellipsoid ein Hauptschnitt ist. Dies gilt für die Kristalle des monoklinen Systems, wobei die Richtung der parallelen Achsen mit derjenigen der Orthodiagonale b zusammenfällt. Auch hier ist es nicht möglich, aus der Art jenes Komplexes die beiden acentrischen Klassen (die domatische und sphenoidische bzw. hemiedrische und hemimorphe) von der prismatischen (holoedrischen) zu unterscheiden. In bezug auf die sphenoidische (ohne Symmetrieebene) ist dies auch deshalb ausgeschlossen, weil der Komplex der Indexflächen eine Symmetrieebene besitzt.

III. Alle drei Achsen der verschiedenen dreiachsigen Ellipsoide sind parallel bzw. fallen zusammen; die einzelnen gleichgerichteten Achsen unterscheiden sich also nur durch ihre Länge. Der ganze Komplex besitzt demnach drei aufeinander senkrechte Symmetrieebenen, das sind drei für jedes Ellipsoid geltende optische Hauptschnitte. Hierhin gehören die drei Klassen des rhombischen Systems, welche jedoch auf diesem Wege nicht zu unterscheiden sind, weil der Komplex der Indexflächen stets die Symmetrie der bipyramidalen (holoedrischen) Klasse besitzt.

IV. Werden zwei Achsen der einzelnen (wie bei III. orientierten) Indexflächen einander gleich, so gehen die letzteren in Rotationsellipsoide über. Dies gilt für die 19 Klassen des tetragonalen und hexagonalen Systems, bei welchen, dem wirtelförmigen Bau der Kristalle bzw. dem Vorhandensein einer kristallographischen Hauptachse entsprechend, die Drehungsachsen der verschiedenen Ellipsoide unter sich und mit jener Hauptachse zusammenfallen. Alle in dem Komplex der verschiedenen Rotationsellipsoide durch die gemeinsame Achse (optische Achse) gelegten Schnitte sind optisch gleichwertig; es gibt hier unendlich viele optische Haupt-Die optische Achse bezeichnet man als Achse der Isotropie; alle mit ihr denselben Winkel einschließenden Richtungen sind optisch gleichwertig. Nach dem Gesagten ist die Symmetrie des Komplexes noch höher als die der höchstsymmetrischen Klassen des tetragonalen und hexagonalen Systems, deren Symmetriegrade der Komplex in sich vereinigt. Es ist deshalb nicht möglich, nach diesem Komplex die übrigen Klassen der beiden Systeme zu unterscheiden.

V. Sind endlich alle drei Achsen je einer einzelnen Indexfläche gleich, so geht der Komplex der Ellipsoide für die verschiedenen Strahlen in ein System konzentrischer Kugeln über. Die betreffenden Kristalle, welche dem regulären System angehören, sind einfach brechend (isotrop) und besitzen unendlich viele Achsen der Isotropie. Eine Unterscheidung der fünf verschiedenen Klassen des genannten Systems ist wegen der hohen Symmetrie der Indexflächen nicht möglich.

Nach dem Gesagten sind also zunächst auf Grund des optischen Verhaltens nur fünf Arten von Kristallen zu unterscheiden.

Zu dem im vorhergehenden in Betracht gezogenen optischen Verhalten kommt aber noch bei gewissen Kristallen die Erscheinung der Zirkularpolarisation oder der Drehung der Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes. Zunächst können Kristalle, welche eine Achse der Isotropie besitzen und dabei einer mit Enantiomorphie verbundenen Klasse — worin immer zwei Arten von Kri-

stallen, sogen. rechte und linke, möglich sind - angehören, in der Richtung jener Achse Zirkularpolarisation zeigen. Unter den 19 Klassen des tetragonalen und hexagonalen Systems gibt es nun 6, welche mit Enantiomorphie verbunden sind. Doch verteilen sich die hierhin gehörigen, bisher bestimmt als zirkularpolarisierend (optisch-aktiv) erkannten Kristalle auf folgende fünf: die tetragonal-pyramidale (hemiedrisch-hemimorphe) und die trapezoedrische Klasse des tetragonalen, sowie die trigonalpyramidale (ogdoedrische), die trigonal-trapezoedrische (trapezoedrisch-tetartoedrische) und die hexagonal-pyramidale (pyramidal hemiedrisch-hemimorphe) Klasse des hexagonalen Systems. Indessen gibt es in diesen Klassen (mit Ausnahme der trigonalpyramidalen) auch Substanzen, welchen die Eigenschaft der Zirkularpolarisation abgeht, woraus folgt, daß Enantiomorphie und Zirkularpolarisation in diesen beiden Systemen nicht notwendig miteinander verbunden sind. Andererseits weist aber das Vorhandensein der Zirkularpolarisation bei einem solchen Kristall immer darauf hin, daß derselbe einer mit Enantiomorphie verbundenen Klasse angehört.

Von den 5 Klassen des regulären Systems zeigen 2, nämlich die tetraedrisch-pentagondodekaedrische (tetartoedrische) und die pentagonikositetraedrische (gyroedrisch-hemiedrische) Enantiomorphie. Die betreffenden Kristalle besitzen aber unendlich viele Achsen der Isotropie, indem einer jeden Richtung innerhalb ihrer Substanz die Eigenschaften einer solchen zukommen; es kann deshalb hier in jeder Richtung Zirkularpolarisation stattfinden. Dies ist in der Tat bei einigen Körpern der Fall, deren Kristalle der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen Klasse angehören (das bekannteste Beispiel bildet Natriumchlorat, Na ClO<sub>3</sub>), während die optische Aktivität wieder anderen Kristallen derselben Klasse [z. B. denjenigen des Baryumnitrats, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] abgeht und an solchen der pentagonikositetraedrischen Klasse bis jetzt überhaupt noch nicht beobachtet wurde.

Obgleich man schon vor langer Zeit auf theoretischem Wege zu der Ansicht gelangt war, daß auch optisch zweiachsige Kristalle, wenn sie gewissen Klassen angehören, die Erscheinung der Zirkularpolarisation, und zwar in den Richtungen der optischen Achsen zeigen können, so war bis vor kurzem eine experimentelle Bestätigung dieser Ansicht nicht gelungen. Erst im Jahre 1901 fand C. Pocklington, daß sowohl der monoklin-sphenoidische (hemimorphe) Rohrzucker, wie auch das rhombisch-bisphenoidische (hemiedrische) Kalium-Seignettesalz bei Anwendung dicker Platten in den Richtungen der optischen Achsen Drehung der Polarisationsebene erkennen lassen. Dabei ist im ersteren Falle, wo (010) Achsenebene ist und die optischen Achsen deshalb nicht gleichartig liegen, die Drehung bei beiden Achsen entgegengesetzt und auch dem Betrage nach verschieden, beim Seignettesalz hingegen nach Richtung und Stärke gleich. Diese Beobachtungen wurden von H. Dufet bestätigt, welcher ferner fand, daß auch Ammonium-Seignettesalz nach den optischen Achsen eine ähnlich starke Drehung, aber von entgegengesetzter Richtung zeigt, wie das damit isomorphe Kaliumsalz. Ganz analoge Beobachtungen machte Dufet an den gleichfalls rhombisch-bisphenoidischen Kristallen von d-methyl-α-Glykose, C<sub>6</sub> H<sub>11</sub> (CH<sub>3</sub>)O<sub>6</sub>, von Bittersalz, MgSO4.7 H2O, und Natriumphosphat, NaH2PO4.2 H2O. zur gleichen Kristallklasse gehörige Strontiumformiat ließ jedoch keine Zirkularpolarisation erkennen. Von monoklin-sphenoidischen) Kristallen gaben noch Rechts-Weinsäure und Isodulcit ein positives Resultat. Bei Rechts-Weinsäure liegt die Ebene der optischen Achsen senkrecht zu (010); die beiden Achsen verhalten sich deshalb der Stärke und dem Sinne der Drehung nach gleich (wäre dies nicht der Fall, so müßten hier Richtung und Gegenrichtung optisch verschieden sein, was nicht möglich ist). Obgleich die Kristallklassen, welchen die untersuchten Körper angehören, wegen der damit verbundenen Enantiomorphie die Existenz von zwei Arten von Kristallen voraussehen lassen, so wurden die Beobachtungen doch nur an je einer Art von Kristallen angestellt, da (wie bei Rohrzucker und Seignettesalz) entweder nur eine Art bekannt ist oder (wie bei Bittersalz und Weinsäure) von beiden Arten nur eine zur Verfügung stand. - Es ergibt sich nunmehr, daß es möglich ist, mit Hilfe der optischen Untersuchung neun verschiedene Abteilungen von Kristallen zu unterscheiden, da bei vier der auf S. 77 und 78 erwähnten fünf Arten eine Trennung in zirkularfolarisierende (optisch-aktive) und inaktive Kristalle möglich ist. Ob es auch noch gelingen wird, an gewissen (asymmetrischen) Kristallen des triklinen Systems Zirkularpolarisation zu beobachten, müssen fernere Versuche lehren.

Als polare Pyroelektrizität bezeichnet man bekanntlich die zuerst am ditrigonal-pyramidalen (rhomboedrisch-hemimorphen) Turmalin beobachtete Eigenschaft gewisser Kristalle, daß sie erhitzt und darauf der Abkühlung überlassen eine elektrische Polarität zeigen, welche nur während einer Änderung der Temperatur auftritt und verschwindet, wenn die letztere konstant geworden ist. Diese Erscheinung der polaren Pyroelektrizität, welche am besten nach der von Kundt angegebenen sogenannten Bestäubungsmethode konstatiert wird, bietet in zahlreichen Fällen ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Symmetrieverhältnisse eines die Elektrizität schlecht leitenden Kristalles. Ihr Auftreten ist nämlich nur bei Kristallen zu erwarten, welche einer azentrischen Klasse angehören, bei welchen also entgegengesetzte Richtungen kristallographisch verschieden sind. Sie wurde besonders an solchen Kristallen beobachtet, die wie der Turmalin eine oder mehrere polare Deckachsen besitzen.

Nach der von W. Voigt (1890) entwickelten Theorie der hierhin gehörigen Erscheinungen sind polar-pyroelektrische Erregungen nur in 20 azentrischen Klassen zu erwarten, indem außer den 11 Klassen mit einem Zentrum der Symmetrie auch die pentagon-ikositetraedrische (gyroedrisch-hemiedrische) Klasse des regulären Systems ausgeschlossen bleibt. Von jenen 20 azentrischen Klassen kommen aber nach den bisherigen Beobachtungen besonders folgende in Betracht:

## Reguläres System.

Hexakistetraedrische (tetraedrisch-hemiedrische) Klasse (Zinkblende).

Tetraedrisch - pentagondodekaedrische (tetartoedrische) Klasse (Natriumchlorat).

## Hexagonales System.

Hexagonal-pyramidale (pyramidal-hemiedrisch-hemimorphe) Klasse (Kaliumlithiumsulfat).

Ditrigonal-pyramidale (rhomboedrisch-hemimorphe) Klasse (Turmalin).

Trigonal-trapezoedrische (trapezoedrisch-tetartoedrische) Klasse (Quarz).

## Tetragonales System.

Ditetragonal-pyramidale (holoedrisch-hemimorphe) Klasse (Succinjodimid).

Tetragonal-pyramidale (hemiedrisch-hemimorphe) Klasse (Rechts-weinsaures Antimonyl-Baryum).

Rhombisches System.

Rhombisch-pyramidale (hemimorphe) Klasse (Kieselzinkerz, Struvit).

Monoklines System.

Sphenoidische (hemimorphe) Klasse (Weinsäure, Rohrzucker). Domatische (hemiedrische) Klasse (Skolezit).

Triklines System.

Asymmetrische (hemiedrische) Klasse (Saures rechtsweinsaures Strontium).

Die hier aufgeführten Klassen besitzen mit Ausnahme der beiden letzten eine bzw. mehrere polare Deckachsen, welche bei der pyroelektrischen Erregung zu elektrischen Achsen werden, an deren Enden die Oberfläche der betreffenden Kristalle entgegengesetzte Polarität zeigt (bei Anwendung der Kundtschen Methode bedeckt sich dieselbe am positiven Achsenende mit Schwefel, am negativen mit Mennige). Am Skolezit beobachtete dann F. Rinne eine entgegengesetzte elektrische Erregung der vorderen und der hinteren Prismenflächen, woraus (wie aus der Beschaffenheit der Ätzfiguren) er auf die Zugehörigkeit des Minerals zur monoklindomatischen Klasse schloß. H. Traube fand beim sauren rechtsweinsauren Strontium ein entgegengesetztes Verhalten paralleler Flächen. Indessen gibt, wie aus dem Gesagten hervorgeht, auch die elektrische Prüfung nur in gewissen Fällen einen bestimmten Anhalt zur Ermittelung der Klasse, welcher ein Kristall angehört.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Ermittelung der Symmetrieverhältnisse der Kristalle im Vergleich zu den besprochenen Arten der Untersuchung brachte die Anwendung der Ätzmethode, insbesondere die Beobachtung der auf den Kristallflächen unter der Einwirkung lösender oder zersetzender Agentien entstehenden

regelmäßigen, meist mikroskopischen Vertiefungen, der sogenannten Ätzfiguren. Die kleinen Flächen (Ätzflächen), wovon diese Ätzfiguren begrenzt werden, entsprechen nach ihrer Lage und Anordnung der Symmetrie der betreffenden Kristallklasse; sehr häufig gehören sie einer allgemeinsten Form der Klasse an. Infolgedessen geben die Ätzfiguren gewöhnlich durch ihre Gestalt und Lage den Grad der Symmetrie wieder, welcher der sie tragenden Fläche, auch wenn dieselbe einer scheinbar höher symmetrischen Grenzform angehört, in der betreffenden Kristallklasse in Wirklichkeit zukommt. Hierdurch wird es möglich, die Klasse, welcher ein Kristall angehört, auch dann zu bestimmen, wenn derselbe keine Flächen der allgemeinsten Form aufweist, und zwar um so mehr, wenn es möglich ist, die Ätzfiguren auf verschiedenen Flächen (gleicher oder ungleicher Art) desselben Kristalles zu prüfen und die erhaltenen Resultate zu kombinieren. So erhält man z. B. nach den Beobachtungen des Verfassers auf der Basis des Apatits durch die Einwirkung verdünnter Säuren Ätzfiguren von der Form hexagonaler Pyramiden, deren Seiten gegen die Kanten der Basis zum Protoprisma schief geneigt sind, auf dem Protoprisma selbst solche, die nach oben und unten, nicht aber nach rechts und links symmetrisch geformt und auf den benachbarten Prismenflächen gleich gerichtet sind. Dieser Befund beweist, daß der Apatit der hexagonal-bipyramidalen (pyramidal-hemiedrischen) Klasse angehört, wenn auch die untersuchten Kristalle nur die Flächen der Basis und des Protoprismas zeigen. Die Ätzmethode ist dabei sowohl auf undurchsichtige wie auf durchsichtige Kristalle anwendbar, was dazu beiträgt, sie zu einer Universalmethode zu machen, mit deren Hilfe man alle 32 Klassen der Kristalle erkennen kann. Die Ätzerscheinungen der Kristalle schmiegen sich also aufs engste an die Symmetrieverhältnisse der letzteren an.

Nach Becke sind die Ätzflächen solche Flächen, welche dem Ätzmittel einen großen bzw. den größten Widerstand entgegensetzen. Senkrecht zu ihnen schreitet also die Wirkung des Ätzmittels am langsamsten fort. Auch solche Kristallflächen, welche nach dem Ätzen die Ätzfiguren in Form von einzelnen Vertiefungen zeigen, bieten dem Ätzmittel einen großen Widerstand, während diejenigen, welche geringen Widerstand leisten, sich mit so dicht gedrängten Eindrücken bedecken, daß sich

zwischen den letzteren kleine Erhöhungen bilden, welche als Ätzhügel bezeichnet werden. Kristallflächen der letzteren Art nannte A. Hamberg Lösungsflächen. Nach Becke gewinnt man eine anschauliche Vorstellung von der Verteilung der Lösungsgeschwindigkeit in einem Kristall, wenn man sich nach allen möglichen Richtungen vom Mittelpunkte des Kristalles aus Strecken aufgetragen denkt, die der Lösungsgeschwindigkeit einer senkrecht zu der betreffenden Richtung orientierten Platte proportional sind (vgl. S. 104). Die Enden dieser Strecken werden, wie man nach Analogie mit anderen physikalischen Eigenschaften schließen darf, auf einer krummen Oberfläche liegen, welche Becke als Lösungsoberfläche bezeichnet. zeren bzw. kürzesten Radien dieser Fläche fallen mit den Normalen der Ätzflächen zusammen, sie stellen Lösungsminima dar; zwischen letzteren liegen Lösungsmaxima. Diejenigen Regionen eines Kristalles, welche solche Lösungsmaxima einschließen, bezeichnet Becke als Ätzfelder. Die entsprechend gelegenen Kristallflächen werden sich beim Ätzen mit Ätzhügeln bedecken, während eine zu einem Minimum normale oder annähernd normale Fläche einzelne Ätzeindrücke aufweisen wird. Lösungsoberfläche der Kristalle schließt sich enger an die Symmetrie der betreffenden Klasse an als die optische Indexfläche oder auch die sogenannte Elastizitätsfläche. Darauf beruht die Überlegenheit der Ätzmethode zur Bestimmung der Kristallklassen gegenüber der optischen Untersuchung der Kristalle. Im folgenden sei an einigen Beispielen die Anwendung dieser Methode erläutert.

Wenngleich von vornherein zu erwarten war, daß die Mineralien Pyromorphit und Mimetesit, welche in ihren Winkeln sehr nahe mit Apatit übereinstimmen, auch wie dieser der hexagonalbipyramidalen Klasse angehören, also mit Apatit vollkommen isomorph sein würden, so konnte bei Abwesenheit hexagonaler Tritopyramiden und Tritoprismen doch ein Beweis hierfür nicht geliefert werden, bis der Verfasser fand, daß die auf dem Protoprisma und der Basis erscheinenden Ätzfiguren derselben Klasse entsprechen, welcher der Apatit angehört. — Daß der Dolomit, welcher früher vielfach als mit Calcit isomorph, also ditrigonalskalenoedrisch (rhomboedrisch-hemiedrisch) aufgefaßt wurde, in Wirklichkeit der rhomboedrischen (rhomboedrisch-tetartoedrischen) Klasse angehört, wurde erst bestimmt erkannt, als sich aus den

Versuchen von K. Haushofer, G. Tschermak u. a. ergab, daß die auf den Spaltungsflächen erscheinenden Ätzfiguren nach rechts und links unsymmetrisch sind, den Kristallen also keine Symmetrieebene mehr zukommt 1). - Während es sich in diesen beiden Fällen um die Entscheidung mit Hilfe der Ätzmethode bei einer noch zweifelhaften Stellung handelte, wurde in zahlreichen anderen durch die Anwendung dieser Methode gefunden, daß die betreffenden Kristalle bis dahin einer höher symmetrischen Klasse zugezählt worden waren, als welcher sie in Wirklichkeit an-So beobachtete R. Brauns und später G. Linck auf den Würfelflächen des Sylvins quadratisch-pyramidale Ätzfiguren, deren Seiten gegen die Würfelkanten um etwa 150 nach rechts gedreht sind; hieraus ist zu schließen, daß der Sylvin nicht holoedrisch kristallisiert, sondern der pentagon-ikositetraedrischen (gyroedrisch-hemiedrischen) Klasse angehört. Ein anderes Beispiel liefert das tetragonal (mit {111} und {001}) kristallisierende, scheinbar holoedrische Nickelsulfat, NiSO4.6 H2O. E. Blasius und der Verfasser erhielten auf den genannten Flächen desselben Ätzfiguren, deren Gestalt und Lage auf die tetragonal-trapezoedrische Klasse hinweisen. Auf der Basis erscheinen quadratischpyramidale Eindrücke, deren Umriß um etwa 4º von dem Quadrat der Basiskanten abweicht. Der Verfasser fand auch, daß auf den Flächen des herrschenden Prismas der früher für holoedrisch gehaltenen tetragonalen Salze KH, PO, und KH, AsO, beim Ätzen mit Wasser Eindrücke entstehen, welche beweisen, daß diese Flächen als solche des Deuteroprismas (nicht, wie bis dahin angenommen, von {110}) aufzufassen sind, und daß jene Salze der tetragonal-skalenoedrischen (sphenoidisch-hemiedrischen) Klasse zugerechnet werden müssen. Die verschiedenen Glimmerarten wurden bis vor kurzem sämtlich als der prismatischen (monoklinholoedrischen) Klasse angehörig betrachtet; hierauf weisen nament-

¹) Vgl. hierüber wie in betreff weiterer Beispiele das Werk des Verfassers: "Resultate der Ätzmethode in der kristallographischen Forschung, Leipzig 1894". Dasselbe enthält auch eine Beihe von vortrefflich ausgeführten Mikrophotographien geätzter Kristalle (48 Bilder auf 12 Tafeln). Die Einleitung gibt eine Übersicht über die wichtigeren, mit Hilfe der Ätzmethode gewonnenen Resultate; speziell sind 12 Körper behandelt, darunter Apatit, Dolomit, Nephelin, Leucit, Boracit.

lich die Ätzfiguren auf der Basis des Muskovits hin. In neuerer Zeit hat der Verfasser jedoch außer dem schon früher von ihm untersuchten Zinnwaldit auch den Lepidolith auf seine, mit Flußsäure auf Spaltblättchen erhaltenen Ätzfiguren geprüft und gefunden, daß letztere unsymmetrisch und diese lithiumhaltigen Glimmer deshalb nicht der prismatischen, sondern der sphenoidischen (monoklin-hemimorphen) Klasse zuzuweisen sind. Klasse ist also auch, was nach unserer bisherigen Kenntnis nicht der Fall zu sein schien, unter den Mineralien (nicht bloß unter den künstlich gewonnenen Substanzen) vertreten. Von besonderer Bedeutung sind aber diejenigen Fälle, wo durch Anwendung der Ätzmethode Beispiele für solche Kristallklassen gefunden wurden, von welchen bis dahin überhaupt noch keine Vertreter bekannt waren. Den ersten derartigen Fall stellt der hexagonal kristallisierende Nephelin dar, auf dessen Basis und Protoprismenflächen der Verfasser durch sehr kurze Behandlung mit stark verdünnter Flußsäure Ätzfiguren erhielt, welche denselben in die hexagonal-pyramidale (pyramidal-hemiedrisch-hemimorphe) Klasse verweisen. Von dieser Klasse bildete der Nephelin eine Zeitlang das einzige Beispiel, an welches sich später nach H. Traubes Untersuchung weitere, darunter das Kaliumlithiumsulfat, KLiSO4, anschlossen. Dieses letztere Salz zeigt nicht nur auf den Protopyramidenflächen unsymmetrische Ätzfiguren, sondern seine Kristalle geben auch durch ihr pyroelektrisches Verhalten zu erkennen, daß ihre kristallographische Hauptachse eine Achse der Hemimorphie (hier eine polare, inhomogene, sechszählige Ferner zeigen dieselben Zirkularpolarisation, Deckachse) ist. welche am Nephelin nicht beobachtet wird. Auch für die hexagonal-trapezoedrische (trapezoedrisch-hemiedrische) Klasse fand H. Traube durch Anwendung der Ätzmethode die ersten Beispiele in dem Salze rechtsweinsaures Antimonyl-Baryum + Kaliumnitrat, Ba(SbO)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. KNO<sub>3</sub>, und der analogen Bleiverbindung. Die mit Wasser auf den Flächen von {1010} erzeugten Ätzfiguren beweisen deren Zugehörigkeit zu der genannten Klasse 1).

Da beim Ätzen der Kristalle nicht nur eine sogenannte Auflösung ihrer Substanz, sondern oft auch eine tiefgreifende

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nach den neuesten Beobachtungen der Ätzfiguren von Karandeeff soll das erste dieser beiden Salze der hexagonal-pyramidalen Klasse angehören.

chemische Einwirkung stattfindet, deren Natur mit der Art des gewählten Ätzmittels wechseln kann, so kann man diese Methode zur Erforschung der Symmetrieverhältnisse im Gegensatz zur geometrischen oder physikalischen Untersuchung auch als die chemische bezeichnen. Es ergibt sich hier die Möglichkeit, durch weitere Verfolgung der mannigfaltigen Ätzerscheinungen tiefer in die Kenntnis des Baues der Kristalle einzudringen. Auf diese Seite des Gegenstandes werden wir am Schluß dieses Abschnittes kurz zurückkommen.

Es erscheint geboten, im Anschluß an die Besprechung der Methoden zur Erforschung der Symmetrieverhältnisse der Kristalle gewisse Erscheinungen etwas eingehender zu behandeln, welche als geometrische und optische Anomalien bzw. als anomale Ätzfiguren bezeichnet werden.

Zunächst weichen die Kristalle wohl stets insofern mehr oder weniger von der strengen Gesetzmäßigkeit der Form ab, als solche Kanten derselben, welche gleiche Winkelwerte aufweisen sollten, an einem und demselben Kristall oder an verschiedenen Kristallen derselben Substanz — auch wenn diese sich etwa in derselben Lösung gebildet haben — nicht absolut gleich gefunden werden. Hieraus folgt, daß die verschiedenen gleichartigen Kristallflächen nicht alle eine genau gleiche relative Lage besitzen.

Häufig erscheint auch eine Kristallfläche gleichsam gebrochen, indem sie in mehrere Teile zerfällt, von welchen vielleicht nur einer, wohl auch keiner die genau gesetzmäßige Lage besitzt, während die Anordnung dieser Teile im ganzen der Symmetrie der betreffenden Kristallklasse entspricht. Endlich wird auch oft eine Fläche von einfachem Symbol von einer oder mehreren anderen, sehr wenig davon abweichenden begleitet oder durch eine solche ersetzt. Solche Flächen bzw. Flächenteile nun, welche zwar einer bestimmten Kristallfläche mit einfachen rationalen Indices sehr nahe kommen, sie aber nicht vollkommen erreichen, also auch selbst nicht auf ein einfaches oder nahezu einfaches Symbol zu beziehen sind, nennt man vizinale Flächen.

Es handelt sich dabei jedoch nicht nur um eigentliche Störungen des Wachstums, welche auf den unvermeidlichen Einfluß der Umgebung, also die Einwirkung äußerer Kräfte zurückzuführen sind, und welche bei größeren Kristallen mit länger dauerndem Wachstum naturgemäß größere Abweichungen verursachen, sondern um im Wachstumsvorgange selbst begründete Erscheinungen.

In den meisten Kristallsystemen sind die theoretischen Winkel der Kristalle im allgemeinen nicht bekannt, sondern müssen erst aus einigen der gemessenen Winkel berechnet werden, welche selbst wieder jenen Schwankungen unterworfen sind. Nur im regulären System sind die Winkel absolut bekannt und mit den gemessenen direkt vergleichbar. Aber auch die Kristalle dieses Systems sind denselben Winkelschwankungen ausgesetzt, wie jene der anderen Systeme, und bieten vizinale Flächen dar.

Eingehende Untersuchungen über diese Erscheinungen stellten früher Strüver und Pfaff, dann (1887) R. Brauns und in jüngster Zeit (1904) H. Miers an. Pfaff zeigte, daß Winkel, welche einen durch die Symmetrie der betreffenden Klasse gegebenen Wert haben sollten, von diesem Werte bis um 30' abweichen oder auch mit demselben innerhalb einer Minute übereinstimmen können. Brauns fand, daß Oktaeder von Bleinitrat, Spinell und Ammoniakalaun Abweichungen von weniger als 1' bis zu 19' vom theoretischen Werte der Oktaederkante ergaben. Alle Flächen gaben hinreichend gute, einfache Reflexe. Miers 1) verband die Messung mit dem Experiment, indem er Kristalle von Kali- und Ammoniakalaun (Oktaeder), von Natriumchlorat (Würfel), sowie von Zink- und Magnesiumsulfat (rhombisch-bisphenoidisch mit {110}, {010}, {100}), während sie in ihrer wässerigen Lösung wuchsen, mit Hilfe eines zu dem Zwecke eingerichteten Goniometers maß und so eine Änderung der Winkel sowie die Entstehung und Veränderung der Vizinalflächen genau verfolgen konnte. Die Resultate dieser wichtigen Arbeit sind im wesentlichen folgende:

Zuerst wurde geprüft, ob der Oktaederwinkel eines Kristalles von Kalialaun während des Wachstums sich ändert und eventuell in welchem Maße. Die besten Messungsergebnisse wurden erhalten, als ein solcher Kristall in eine nur schwach angewärmte und übersättigte Lösung gebracht und dann während mehrerer

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallographie 39, 220.

aufeinander folgenden Stunden in einem kalten Raume beobachtet Hierbei ergab sich, daß 1. die im Goniometer erscheinenden Reflexe der verschiedenen Flächen fortwährend ihre Lage ändern, 2. der Winkel zwischen zwei benachbarten Flächen niemals gleich dem theoretischen Oktaederwinkel ist, 3. die Flächen gewöhnlich mehrere Reflexe liefern, welche sehr nahe beieinander Die einzelnen Beobachtungen lassen erkennen, daß jede Oktaederfläche des Kalialauns ersetzt wird durch zwei, drei oder mehrere vizinale Flächen, welche während des Wachsens beständig wechseln. Bei genauerer Untersuchung erkennt man, daß manche scheinbar einfache Reflexe in Wirklichkeit aus sehr nahe beieinander liegenden und übergreifenden Reflexen gebildet werden. Meist sind es deren drei; einer kann heller sein als die übrigen, oder einer bzw. zwei können so schwach sein, daß sie kaum bemerkt werden. Untersucht man die reflektierende Fläche selbst, so sieht man, daß den drei Reflexen drei Flächenteile  $(\alpha, \beta, \gamma)$  entsprechen. Sind alle drei Reflexe gleich hell, so ist die Oktaederfläche durch drei gleich große Facetten eines sehr flachen Triakisoktaeders ersetzt, anderenfalls sind zwei größere und eine kleinere oder eine größere und zwei kleinere Facetten vorhanden. Im letzteren Falle erscheint die Fläche wohl einheitlich, indes liefern zwei derartige Flächen natürlich nicht den theoretischen Oktaederwinkel. Hierdurch erklären sich die von Brauns und anderen beobachteten Abweichungen. Die scheinbare Oktaederfläche des Alauns gibt also im allgemeinen drei Durch die Anwendung eines besonders konstruierten Okulars konnte Miers aus der Lage der letzteren diejenige der zugehörigen (wenn auch nicht auftretenden) Oktaederfläche und den von je zwei solchen Oktaederflächen gebildeten Winkel ermitteln; er fand den letzteren innerhalb der Beobachtungsfehler gleich dem theoretischen. Die Flächenteile  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (beim Kaliwie auch beim Ammoniakalaun) gehören für jede einzelne Oktaederfläche meist derselben Form an, variieren aber sonst in ihrer Neigung zu jener Fläche zwischen 2' und 30'. Wie es scheint, nähern sich die vizinalen Flächen der Oktaederfläche mehr, wenn die Konzentration der übersättigten Lösung größer ist.

Die Frage, ob den vizinalen Flächen überhaupt rationale, wenn auch sehr komplizierte Indices zukommen, hat viele Kristallographen beschäftigt. Daß dieselbe zu bejahen sei, ist wahrscheinlich angesichts der Tatsache, daß diese Flächen innerhalb bestimmter Zonen auftreten. Ein weiterer Grund hierfür liegt aber bei den hier besprochenen vizinalen Flächen in folgender, von Miers gemachten Beobachtung.

Während der Dauer des Kristallwachstums wird eine Reihe von Vizinalflächen ununterbrochen durch andere längs gewisser Zonen ersetzt; jeder Reflex des Signals verschwindet wie ein sich auflösendes Bild, und ein anderer erscheint. Aber die Änderung ist keine allmähliche, noch sind die Flächen gekrümmt, sondern eine ebene reflektierende Fläche wird durch eine andere ersetzt, und obgleich die Reflexe zeitweilig mehrfach und verwischt werden können, entstehen ununterbrochen sprungweise aufeinander folgend — einem Wechsel der Indices innerhalb rationaler Werte entsprechend — scharfe Bilder durch Substitution eines Reflexes durch einen anderen.

Dennoch erscheint es nicht zweckmäßig, für die verschiedenen vizinalen Flächen des Alauns, welche in äußerst geringen Abständen aufeinander folgen, besondere Symbole zu berechnen, da die sehr hohen Indices eine entsprechende Unsicherheit der Bestimmung einschließen. Die Lage der einzelnen Flächen kann unter diesen Umständen ebensogut und bequem durch ihre Neigung zur eigentlichen Oktaederfläche angegeben werden 1).

Auch die Flächen der in ihrer Lösung wachsenden Würfel von Natriumchlorat geben mehrfache bzw. je zwei Reflexe, welche auf den einzelnen Flächen so orientiert sind, wie es der Symmetrie der regulären Tetartoedrie entspricht. Sie führen meist auf ein vizinales Pentagondodekaeder  $\{hk0\}$ , zuweilen jedoch bei schiefer Lage zu den Würfelkanten auf ein tetraedrisches Pentagondodekaeder  $\{hkl\}$ . Im ersteren Falle bilden die vizinalen

¹) Frühere Untersuchungen an anderen Kristallen (Adular, Anatas usw.) haben allerdings ergeben, daß, wenn die Reflexe der einer bestimmten Zone angehörigen vizinalen Flächen in etwas größeren Abständen aufeinander folgen, sich gewisse Gesetzmäßigkeiten in den für dieselben berechneten Symbolen zeigen, indem die entsprechenden Indices eine bestimmte (arithmetische) Reihe bilden. Hintze glaubt jedoch, daß die von ihm erforschten Vizinalflächen des Cölestins nicht notwendigerweise rationale Indices besitzen müßten, und daß ihre Reihe eher durch gleiche Winkeldifferenzen charakterisiert sei.

Flächen Winkel von 3' bis 10' mit der eigentlichen Würfelfläche. Die Beobachtungen am Zinksulfat und Magnesiumsulfat führten im allgemeinen zu ähnlichen Resultaten. Miers faßt das Ergebnis seiner Beobachtungen in folgenden - freilich zunächst nur für die von ihm untersuchten Kristalle geltenden - Satz zusammen: Die Flächen, welche wirklich an einem Kristall vorkommen, sind im allgemeinen nicht jene mit einfachen rationalen Indices, sondern es sind Vizinalflächen, welche zwar wahrscheinlich auch rationale, aber nur durch hohe Zahlen ausdrückbare Indices besitzen. Indem er dann noch die Frage aufwirft, welchen Ursachen die Bildung der vizinalen Flächen zuzuschreiben sei, spricht er sich gegen die Annahme von G. Wulff (s. unten) aus, wonach die in einer kristallisierenden Lösung vorhandenen Strömungen infolge örtlich verschiedener Konzentration das Erscheinen von Vizinalflächen herbeiführen sollen. Alaunoktaeder, während es in der Lösung wuchs, rotieren, oder auch das Gefäß bei ruhendem Kristall sich drehen; hierdurch wurden mögliche Differenzen der Konzentration in der Lösung ausgeglichen, der Kristall war aber auch jetzt von Vizinalflächen begrenzt. Die Vizinalflächen werden, wie Miers glaubt, durch die Konzentrationsströme in der Lösung weder hervorgebracht, noch bemerkbar beeinflußt.

Wulff <sup>1</sup>) hatte sich über die Ursache der Entstehung von Vizinalflächen in folgender Weise ausgesprochen: "Die Konzentrationsströme verursachen das Erscheinen der Vizinalflächen. Bei der Kristallisation orientieren sich die Moleküle auf den Flächen des Kristalles ganz gleichförmig durch den Einfluß der Richtkraft der Kristallisation. Jedoch muß sich diese Kraft mit den Kräften, durch welche die Moleküle von den Konzentrationsströmungen fortgezogen werden, zu einer Kraft zusammensetzen. Die sich ablagernden Moleküle orientieren sich nach den Richtungen, die den resultierenden Kräften entsprechen, und am Ende erhält man Flächenteile, welche um einen mehr oder weniger kleinen Winkel aus ihrer normalen Lage gebracht worden sind. Dieses sind die Vizinalflächen." Mit dieser Ansicht stimmen nun allerdings die späteren Beobachtungen von Z. Weyberg<sup>2</sup>) über

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 34, 461.

<sup>2)</sup> Ebenda 36, 44.

das Wachstum der Kalialaunkristalle überein. Derselbe äußert sich hierüber wie folgt: "Die Konzentrationsströme - erkennbar an den in der Lösung auftretenden Schlieren -, welche den Kristall umspülen und gegen die Fläche (111) eines mit (111) aufliegenden Alaunoktaeders ansteigen, bewegen sich zuerst längs derselben, biegen aber dann von dieser Fläche ab und steigen empor. Infolge der dreieckigen Form der oktaedrischen Fläche bilden diese Ströme drei einzelne Gruppen: jede Gruppe tritt von einer Kante aus auf die Fläche ein und verliert hier ihre ursprüngliche Geschwindigkeit, da sie sowohl nach dem Zentrum der Fläche als auch nach oben strebt. Alle drei Gruppen vereinigen sich endlich über dem Zentrum der Fläche und verlassen den Kristall. Jede dieser Gruppen von Strömen führt die Moleküle der entsprechenden dreieckigen Partie der Oktaederfläche also aus ihrer normalen Stellung; als Resultat erscheinen auf der Fläche (111) drei Vizinalflächen, welche Triakisoktaederflächen ähnlich sind. Daß die Ströme längs der Fläche gleiten und sich gleichzeitig von ihr, je nach der Annäherung zum Zentrum dieser Fläche, abbiegen, kann man unmittelbar bemerken. Bei einer schwachen Übersättigung erscheinen die Konzentrationsströme als ein dünnes Bündel, welches sich vom Zentrum der Fläche (111) erhebt. Auf dieser Fläche erscheint dann bloß eine einzige Gruppe von Vizinalflächen vollständig symmetrisch orientiert. Wenn aber die Übersättigung der Lösung bedeutend ist, so bemerkt man über dem ganzen Kristalle viele glänzende Ströme. Dann sieht man auf (111) mehrere Gruppen von Vizinalflächen. Manchmal verschiebt sich der dünne Konzentrationsstrom, welcher in schwach übersättigter Lösung erscheint, zur Seite; dann wird auch die Gruppe der Vizinalflächen verschoben."

Eine Lösung des hier zwischen den Resultaten der verschiedenen Forscher hervortretenden scheinbaren Widerspruches wird wohl von weiteren Untersuchungen zu erwarten sein.

Von der Annahme ausgehend, daß die Kristallflächen als mit Molekülen mehr oder weniger dicht besetzte Ebenen von Raumgittern zu betrachten seien (vgl. Abschnitt V), äußert Miers folgende Vermutung über den Vorgang bei der Bildung vizinaler Flächen: "Um den Würfel oder das Oktaeder durch Vizinalflächen zu ersetzen, welche nahezu mit demselben zusammenfallen, sind Ebenen mit der größten möglichen Netzdichtigkeit zu

ersetzen durch solche von der kleinsten möglichen Dichte. Und dennoch wird der Kristall eher durch die letzteren als durch die ersteren begrenzt. Es fragt sich nun, ob es nicht möglich wäre, daß die übersättigte, in unmittelbarer Berührung mit dem wachsenden Alaunkristall befindliche Lösung aus Partikeln von Alaun, gleichmäßig gemengt mit Wasserpartikeln bestehe, und daß der Akt der Kristallisation auf einem Entweichen von Wasser und einer dadurch erfolgenden Verfestigung des Alauns beruhe. Unmittelbar vor dem Akte der Kristallisation könnten dann die Alaunpartikel nicht so dicht gepackt sein, als jene im Kristall, weil dieselben durch Wasserpartikel getrennt sind; wenn alsdann ebene Schichten derselben zum Absatz und zugleich zur Einordnung in die Kristallstruktur gelangen, so können sie sich nicht längs Ebenen von größter Netzdichtigkeit, sondern längs Vizinalflächen anlagern."

Auf die weitere Ausführung dieses Gedankens gehen wir nicht ein. Doch ist zu bemerken, daß, wie die Erfahrung lehrt, in vielen Fällen die an gut ausgebildeten Kristallen gemessenen Winkel mit den theoretischen Werten so vollkommen übereinstimmen, daß dabei an eine Ersetzung der eigentlichen Flächen durch vizinale Flächen nicht zu denken ist. Man wird deshalb hinsichtlich der Verallgemeinerung der Schlüsse, welche aus den von Miers erhaltenen Ergebnissen gezogen werden können, vorsichtig sein müssen.

Eine zweite Klasse von hier zu besprechenden Erscheinungen, welche aber bei der Bestimmung der Symmetrieverhältnisse der Kristalle eine viel wichtigere Rolle spielen, bilden die sogenannten optischen Anomalien. Man versteht darunter gewisse, im polarisierten Lichte an Kristallen bzw. orientierten Kristallplatten auftretende Erscheinungen, welche mit den Gesetzen im Widerspruch stehen, die für Kristalle der betreffenden, nach den geometrischen Eigenschaften anzunehmenden Systeme gelten. Dabei handelt es sich um Abweichungen in dem Sinne, daß jene Kristalle optisch eine geringere Symmetrie — gewöhnlich verbunden mit einem gesetzmäßigen Aufbau aus mehreren, ungleich orientierten Teilen — zeigen, als ihnen nach ihrer Form zukommen sollte.

In mehreren Fällen, ja gerade in denjenigen, welchen sich die Aufmerksamkeit der Forscher zuerst besonders zuwandte, ergab sich allerdings, daß die betreffenden Kristalle in Wirklichkeit eine geringere Symmetrie besitzen, als sie durch ihre Form zu erkennen geben. Dies gilt von den scheinbar regulär kristallisierenden Mineralien Boracit, Leucit und Perowskit. Dieselben zeigen das optische Verhalten rhombischer Kristalle (der Leucit auch Winkel, welche mit denen eines regulären Kristalles nicht vollständig übereinstimmen) und dabei einen komplizierten Aufbau aus zwillingsgemäß verbundenen Teilen. Die Auffassung dieser Kristalle als solcher von (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht regulärer, sondern geringerer Symmetrie wurde dadurch bewiesen, daß Platten von Boracit und Leucit, auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, plötzlich einheitlich und einfach brechend (isotrop) werden, wobei dieselben erst wirklich in das reguläre System eintreten. Bei der Abkühlung unter jene Temperatur stellt sich der frühere Zustand wieder ein. Am Perowskit konnte man diesen Übergang freilich noch nicht beobachten, indes ergab die Untersuchung der Ätzfiguren für ihn wie für den Boracit bestimmt die Zugehörigkeit zum rhombischen System. In solchen Fällen handelt es sich also nicht um eine Anomalie, sondern um zwei, in der Form einander sehr nahe stehende Modifikationen (eine Dimorphie) der betreffenden Substanzen (vgl. Abschnitt IV, Mimesie).

Eigentliche optische Anomalien liegen hingegen in den zahlreichen, zum Teil schon lange bekannten Fällen vor, wo durch einen einseitig wirkenden Druck, eine einseitige Erwärmung, plötzliche Abkühlung usw. eine innere Spannung in den Kristallen erzeugt wird, welche sich dann auch in dem veränderten optischen Verhalten zu erkennen gibt; hierbei können isotrope Kristalle doppeltbrechend, optisch einachsige zweiachsig werden. Manchmal verschwindet das anomale Verhalten mit dem Aufhören der äußeren Einwirkung wieder, oft auch ist es ein andauerndes. Interessanter sind aber diejenigen optisch anomalen Erscheinungen, welche, wie R. Brauns 1) (1883) gefunden hat, eine Folge von isomorpher Mischung darstellen. Der genannte Forscher wies nämlich nach, daß Kristalle von regulär kristallisierendem Alaun, Bleinitrat und Baryumnitrat, falls sie chemisch rein sind, sich

<sup>1)</sup> In bezug auf alle Einzelheiten hinsichtlich der optischen Anomalien sei auf die gründliche und umfassende Schrift dieses Autors: "Die optischen Anomalien der Kristalle, Leipzig 1891", verwiesen.

vollkommen isotrop verhalten, daß aber die Beimischung eines isomorphen Salzes (z. B. von Ammoniakalaun zu Kalialaun oder von Baryumnitrat zu Bleinitrat) anomale Doppelbrechung hervor-Dabei zeigen diese Mischkristalle im polarisierten Lichte einen Aufbau aus bestimmt orientierten Teilen; die daraus hergestellten, etwa der Kristallmitte entnommenen Platten zerfallen in Sektoren, deren Anordnung von der Form der Kristalle ab-In den genannten regulären Kristallen geht von jeder Fläche eine Pyramide in das Innere, deren optisches Verhalten durch die geometrische Symmetrie dieser Fläche bestimmt wird. Die Mischkristalle von Blei- und Baryumnitrat sind einfachbrechend nach den Würfelflächen, doppeltbrechend einachsig positiv nach den Oktaederflächen, doppeltbrechend zweiachsig negativ nach den Flächen des Pentagondodekaeders (210). Besonders wichtig ist die Tatsache, daß, da Mischkristalle von Kaliund Ammoniakalaun sich hinsichtlich der Lage der optischen Elastizitätsachsen entgegengesetzt verhalten, wie solche von Ammoniak- und Eisenalaun, es gelang, aus einer Lösung, welche diese drei Substanzen zusammen enthielt, wieder isotrope Kristalle darzustellen, wobei sich das entgegengesetzte optische Verhalten kompensiert. Hieraus folgt, daß isomorphe Mischung nicht notwendig optische Anomalien nach sich ziehen muß. Eine Erklärung für das durch isomorphe Mischung bedingte anomale Verhalten ist wohl darin zu finden, daß in Kristallen, welche aus Substanzen von ungleichem Molekularvolumen, also aus Molekülen von wenn auch sehr ähnlichen, jedoch nicht gleichen Dimensionen aufgebaut sind, durch diese molekulare Inhomogenität dauernde Spannungen entstehen, welche sich durch das Verhalten im polarisierten Lichte zu erkennen geben.

C. Klein hat (seit 1882) in einer Reihe wichtiger Untersuchungen, insbesondere am Granat, auf die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen dem optisch anomalen Verhalten der Kristalle und ihren Begrenzungselementen hingewiesen. Er unterscheidet beim Granat infolge des verschiedenen, in den optischen Erscheinungen hervortretenden Aufbaues aus — vom Mittelpunkt der Kristalle ausgehenden — Anwachspyramiden, deren Basis je eine Fläche der betreffenden Form ist, eine Oktaeder-, Dodekaeder-, Ikositetraeder- und Hexakisoktaederstruktur. Die einzelnen Pyramiden bzw. die dadurch in den Kristallschliffen erzeugten

Sektoren zeigen dann je nach der herrschenden Struktur das optische Verhalten eines hexagonalen, rhombischen, monoklinen oder triklinen Kristalles. Ja, bei Kombinationen, z. B. von Dodekaeder und Ikositetraeder, kommen rhombische neben monoklinen Partien vor, wie es auch möglich ist, daß ein Kristall, welcher in den aufeinander folgenden Wachstumsperioden von verschiedenen Flächen begrenzt wurde, dementsprechend aus Schichten von differentem optischem Verhalten besteht.

C. Klein stimmt mit R. Brauns darin überein, daß beim Granat die Ursache der optischen Anomalien zunächst in isomorpher Mischung, welche ja bei den verschiedenen Vorkommen des genannten Minerals eine große Rolle spielt, zu suchen sei; außerdem müssen aber nach ihm zur Erzeugung jener Anomalien noch andere bei der Bildung der Kristalle herrschende Umstände, wie Druck, Temperatur usw., mitwirken. Manche Krystalle von Granat zeigen indes keine oder nur eine äußerst schwache Doppelbrechung.

Nach Brauns sind auch bei zahlreichen anderen Körpern die optischen Anomalien wahrscheinlich auf isomorphe Beimischung zurückzuführen. Dahin gehören z. B. die tetragonal kristallisierenden Mineralien Apophyllit und Vesuvian, bei deren Untersuchung Klein auf die gleiche Ansicht geführt wurde. Derselbe konnte auch hier einen Einfluß der Begrenzungselemente auf das optische Verhalten der betreffenden Kristalle erkennen.

Hinsichtlich der Beziehung zwischen der Formausbildung der Kristalle und ihrem bei optischer Prüfung wahrnehmbaren Zerfall in Anwachspyramiden, der Schliffe in Sektoren, sei noch auf eine Erscheinung hingewiesen, deren allgemeinere Bedeutung wohl bis jetzt nicht hinreichend gewürdigt wurde. Häufig läßt ein Schliff parallel einer Fläche, welche eine zwei- oder mehrfache Streifung aufweist und dadurch in zwei oder mehrere, ein wenig gegeneinander geneigte Felder geteilt (geknickt) ist, auch im polarisierten Lichte eine solche Teilung in Sektoren erkennen, indem die Schwingungs- oder Auslöschungsrichtungen in den anstoßenden Sektoren voneinander abweichen. Die Grenzen der gestreiften Flächenteile fallen mit denjenigen der Sektoren zusammen. Es ist hierbei vorausgesetzt, daß der Schliff der Oberfläche des Kristalles entnommen und die gestreifte Fläche an demselben erhalten geblieben sei. Schliffe aus tiefer gelegenen

Schichten zeigen einen komplizierteren, durch benachbarte Flächen bzw. deren Anwachspyramiden mit beeinflußten Bau. Beim Granat beobachtete Klein, falls die Dodekaederflächen eine den Rhombenseiten parallele Streifung bzw. eine Knickung nach den Diagonalen zeigen, einen entsprechenden Zerfall in vier Sektoren, deren Auslöschungsrichtungen nach jenen Diagonalen zueinander symmetrisch liegen (Hexakisoktaederstruktur, entsprechend den 4.12 Sektoren). Weitere Beispiele sind folgende.

Die Oktaederflächen des Senarmontits (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), welche nach den Kanten des Oktaeders eine dreifache Streifung tragen, zerfallen auch optisch in drei Sektoren, deren Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zu einer solchen Kante liegen. seits fand Brauns, daß man aus Senarmontit durch Sublimation Oktaeder erhalten kann, welche keine Doppelbrechung zeigen. Die Flächen (211) 202 des auch sonst sehr oft optisch anomalen Analcims sind zuweilen dreifach gestreift bzw. geknickt und zeigen dann einen Sektor, welcher parallel den beiden Diagonalen der Fläche auslöscht, und zwei weitere, in denen die Auslöschungsrichtungen zur symmetrischen Diagonale beiderseitig gleich geneigt sind. Die Rhomboederflächen (1011) des Chabasits sind zweifach (federförmig) gestreift, wobei beiderlei Streifen - parallel zu den anstoßenden Rhomboederkanten - zur Höhenlinie der Fläche gleich geneigt sind; demgemäß zerfällt eine solche Fläche in zwei Sektoren mit zur gemeinsamen Grenze symmetrisch geneigten Auslöschungsrichtungen. F. Becke betrachtete deshalb den Chabasit als triklin und die rhomboedrische Form als das Produkt komplizierter wiederholter Zwillingsbildung, indes ist nach Klein hier wie beim Analcim das dem hexagonalen bzw. regulären System widersprechende optische Verhalten als anomales aufzufassen und auf einen Verlust an Wasser, also eine Veränderung der Substanz zurückzuführen.

Der Analcim zeigt nämlich nach Ben Saude und Klein bei stärkerem Erwärmen in trockener Luft eine Steigerung der Doppelbrechung der vorher schon doppeltbrechenden Teile und ein Verschwinden der Isotropie da, wo solche vorhanden war (nach den Beobachtungen von G. Friedel entweichen die 8,2 Proz. Wasser des Analcims allmählich bei gesteigertem Erhitzen auf etwa 150 bis 500°). Wird dagegen der natürliche Analcim in Wasserdampf mäßig erhitzt, so nimmt für die Dauer des Ver-

suches die Doppelbrechung stark ab, ja sie verschwindet in günstigen Fällen, wobei also wenigstens zeitweilig der normale Zustand wieder hergestellt wird. Auch beim Chabasit wird durch Erwärmung und den damit verbundenen Wasserverlust die Doppelbrechung gesteigert und geht noch bestimmter in die eines optisch zweiachsigen Körpers über. Es ist nach Klein wohl anzunehmen, daß ein solcher Wasserverlust in den Kristallen eine andere Anordnung der Moleküle und damit wohl auch eine Spannung hervorruft, welche im optischen Verhalten zum Ausdruck kommt <sup>1</sup>).

In einem anderen Falle, bei den isomorphen Zeolithen Harmotom und Phillipsit, nimmt man hingegen jetzt allgemein das durch eine vierfache Streifung bzw. Knickung auf (010) und den Zerfall dieser Fläche in vier Sektoren mit schiefen Auslöschungsrichtungen angedeutete monokline System (mit Zwillingsdurchwachsung) an, während die genannten Mineralien früher ihrer geometrischen Ausbildung gemäß dem höher symmetrischen rhombischen System zugerechnet wurden. Da aber eine genauere optische Prüfung hier noch Abweichungen vom monoklinen System erkennen ließ, welche nach L. Langemann und Stadtländer auf das trikline System führen, so müßte eigentlich dieses letztere angenommen werden.

Es fehlt noch an einer umfassenden Bearbeitung der zahlreichen, hierhin gehörigen Fälle, wobei es sich sowohl um Kristalle von wasserfreien wie von wasserhaltigen Substanzen handelt. Eine Feststellung inwiefern jene Flächenstreifung und Knickung bei den einzelnen Körpern mit dem anomalen optischen Verhalten in ursächlichem Zusammenhange steht, und inwieweit hier beide Erscheinungen zur Annahme eines weniger symmetrischen Systems, als die äußere Form der Kristalle andeutet, berechtigen, würde eine wesentliche Ergänzung unserer Kenntnisse von den optischen Anomalien bilden <sup>2</sup>).

<sup>1)</sup> Eingehende Untersuchungen über die mit dem Entweichen des Wassergehalts von Kristallen verbundenen, manchmal bedeutenden optischen Veränderungen, insbesondere bei Zeolithen (wozu Analcim und Chabasit gehören), hat F. Rinne angestellt.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) v. Groth bemerkte zwar im Anschluß an die Darlegung der auch hier gleich zu besprechenden Mallardschen Theorie (Physikal. Kristallographie, 3. Aufl., S. 281) folgendes: "Da hiernach ein optisch

Sehen wir von den durch eine äußere mechanische Einwirkung (Druck usw.) künstlich hervorgerufenen optischen Anomalien wie auch von den Fällen ab, wo es sich, wie beim Boracit, nicht um eigentliche Anomalie handelt, so werden die hierhin gehörigen Erscheinungen in ihrer Mehrzahl von vielen Kristallographen auf eine durch isomorphe Mischung oder Wasserverlust, wohl auch noch durch andere bei der Bildung der Kristalle herrschende Verhältnisse, hervorgerufene Spannung innerhalb der Kristallsubstanz zurückgeführt. Eine Stütze scheint diese Annahme unter anderen in den Beobachtungen von Klocke und Ben Saude zu finden, nach welchen Platten von Gelatine, welche in gespanntem Zustande eingetrocknet war, oder Schnitte aus Gelatineabgüssen regulärer Kristallformen ganz ähnliche, von der Begrenzung der Platten oder Abgüsse abhängige optische Erscheinungen zeigen, wie sie an optisch anomalen Kristallen beobachtet werden.

Eine wesentlich andere Erklärung gab E. Mallard in einer 1876 erschienenen umfangreichen Abhandlung 1), in welcher derselbe eine große Reihe von optisch anomalen Kristallen zum erstenmal eingehend und von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erforschte und die beobachteten Erscheinungen deutete; die

anomaler Kristall aus Kristallen von niederer Symmetrie aufgebaut ist, deren Flächen einer "Grenzform" entsprechen, also nicht ganz genau mit denen der äußeren Form des ganzen Gebildes übereinstimmen, so können dieselben da, wo Partien verschiedener Orientierung aneinander stoßen, nicht genau koinzidieren, sondern die Grenzen müssen durch äußerst stumpfe ein- oder ausspringende Winkel bezeichnet sein. In der Tat zeigen nun ganz besonders solche Substanzen, bei denen die Annahme einer derartigen Molekularstruktur eine sehr wahrscheinliche ist, sogenannte vizinale Flächen, d. h. an Stelle der einfachen Ebenen, deren Stellung dem Grundgesetze der geometrischen Kristallographie entspricht, Kombinationen je von mehreren, sehr wenig gegeneinander geneigten Ebenen, deren jede einzeln dem erwähnten Gesetze nur unter Annahme sehr komplizierter Zahlenverhältnisse angepaßt werden kann." Ob v. Groth aber im allgemeinen auch solche Fälle, wie die oben erwähnten, dabei im Auge hat, ist zweifelhaft, da er in der Folge den Analcim (ebenso wie Senarmontit) als regulär und optisch anomal bezeichnet.

<sup>1)</sup> Explication des phénomènes optiques anomaux que présentent un grand nombre de substances cristallisées (Annales des Mines, 7. Série, T. X, Sept. 1877. Paris, Dunod, Editeur).

Mallardsche Arbeit wurde der Gegenstand lebhafter wissenschaftlicher Diskussion und gab die Anregung zu zahlreichen weiteren Untersuchungen.

Mallard gibt die Existenz von Spannungen in den freigebildeten Kristallen nicht zu; für ihn ist nicht das höher, sondern das weniger symmetrische optische Verhalten bei den hierhin gehörigen Kristallen das normale. Diese Kristalle sind nach ihm aufgebaut aus Teilen von niederer Symmetrie und zwar des niedrigsten Grades, welcher jeweilig aus den optischen Beobachtungen für dieselben abzuleiten ist. Solche Teile sind dann nach gewissen Ebenen zwillingsgemäß zu im ganzen höher symmetrischen Gebilden vereinigt. Die Erreichung der höheren Symmetrie wird dabei wesentlich durch den Umstand ermöglicht und begünstigt, daß den ursprünglichen Teilen sehr ähnliche Molekularstruktur (Raumgitter) und Winkelverhältnisse zukommen. wie diejenigen sind, welche der höher symmetrischen Form in Wirklichkeit entsprechen würden. Die Zwillingsverwachsung kann so geschehen, daß größere einheitliche Teile miteinander verbunden sind, welche dann im einzelnen die niedere optische Symmetrie aufweisen (Sektorenbildung); es kann aber auch ein Aufbau aus sehr dünnen, sich überlagernden oder durchkreuzenden Lamellen verschiedener Orientierung oder endlich eine innige Durchdringung der verschieden gerichteten Raumgitter stattfinden. In den letzteren Fällen werden die einzelnen Teile oft selbst unter dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen sein, und ihre Verbindung wird infolgedessen sich einer höheren optischen Symmetrie nähern oder dieselbe erreichen, ja unter Umständen selbst das Verhalten einer isotropen Substanz zeigen. Die Möglichkeit einer solchen Kompensation des optischen Verhaltens zu einer höheren Symmetrie wies Mallard theoretisch nach. Endlich kann auch in einem und demselben Kristall die Zwillingsverwachsung teils eine gröbere, teils eine innigere sein, sie kann nach einem oder nach mehreren Gesetzen erfolgen, so daß der Kristall sich an verschiedenen Stellen optisch ungleich verhält. So würde sich z. B. das Erscheinen von isotropen Partien in einem sonst doppeltbrechenden, anscheinend regulären Kristall (wie beim Analcim) erklären. Da es sich nun bei derartig zusammengesetzten Gebilden nur um scheinbar einfache Kristalle handelt, und die verschieden orientierten, dieselben aufbauenden

Teile nach Mallards Auffassung optisch normal beschaffen sind, so darf man, wie v. Groth mit Recht bemerkt, ein solches Gebilde eigentlich nicht als optisch anomalen Kristall bezeichnen. Weil andererseits durch die Winkelverhältnisse in Verbindung mit der Zwillingsverwachsung eine höhere Symmetrie nachgeahmt und bis zu einem gewissen Grade erreicht wird, so wären nach der Mallardschen Theorie die hierhin gehörigen Kristalle zu den pseudosymmetrischen oder mimetischen zu rechnen, welche im folgenden Abschnitt eine nähere Besprechung finden sollen.

Die Mallardsche Erklärung hat nur geteilte Annahme gefunden, wohl deshalb, weil ihr Autor Erscheinungen, welche ohne Zweifel auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind, sämtlich in gleicher Weise deuten wollte. Es sind deshalb gegen jene Theorie mehrfache Einwendungen erhoben worden, die sich auf Tatsachen stützen, welche meist schon oben erwähnt wurden 1). Andererseits gibt es ohne Zweifel manche Fälle von sogenannten optischen Anomalien, bei denen jene Erklärung als die richtige zu betrachten ist.

Als eine dritte Art von hier in Betracht kommenden Anomalien ist eine eigentümliche ungewöhnliche Ausbildung der Ätzfiguren zu nennen. Neben solchen Ätzfiguren nämlich, welche der geometrischen und optischen Symmetrie der betreffenden Flächen entsprechen und als normale bezeichnet seien, findet man manchmal solche, die einen geringeren Grad der Symmetrie aufweisen, indem sie meist einseitig stärker vertieft sind oder daselbst in einem schlauchförmigen Fortsatz endigen. Solche Fortsätze sind häufig bei allen auf einem bestimmten Gebiet der Fläche liegenden Eindrücken gleich oder annähernd parallel gerichtet. Derartig verzerrte Ätzfiguren beobachtet man wohl auf der Basis des Calcits, den Oktaederflächen des Flußspats, den Spaltungsrhomboederflächen des Siderits. Sie wurden eingehend beschrieben von J. Beckenkamp, F. Westhof und G. Melczer für gewisse Vorkommen von Aragonit (namentlich von Bilin), sowie von ersterem für Baryt. Auf der Basis des Aragonits sind dieselben nicht mehr symmetrisch nach dem Brachypinakoid, sondern nach einer der beiden entgegengesetzten, der Makrodiagonale entsprechenden Richtungen verzerrt, wobei die gleichartigen auf

<sup>1)</sup> Vgl. insbesondere das S. 94 zitierte Werk von Brauns.

getrennte Felder der Fläche verteilt liegen. Nach Beckenkamp ist deshalb für die einzelnen Felder bzw. die entsprechenden Kristallteile Hemimorphie nach der Makrodiagonale und für ihre Verbindung Zwillingsbildung nach dem Brachypinakoid als Zwillingsebene anzunehmen. Da aber beim Aragonit auf gewissen Flächen auch Ätzfiguren beobachtet werden, für welche auch das Makropinakoid bzw. die Basis den Charakter als Symmetrieebenen verloren haben, so nimmt Beckenkamp für denselben zwar ein rhombisch-holoedrisches Raumgitter, dabei aber eine dreifache Polarität der nach demselben angeordneten Kristallmoleküle an. Demnach könnte ein Aragonitkristall bei sämtlich parallel gestellten Kristallmolekülen, d. i. ein einfacher Kristall als rhombisch-ogdoedrisch bezeichnet werden. Die anomalen Ätzfiguren wären hiernach in Wirklichkeit als normale zu betrachten. Eine innige Durchdringung der an sich ganz unsymmetrischen Kristallteile in Zwillingsstellung nach den einzelnen, zuletzt nach allen drei Pinakoiden würde dann eine gewisse, geringere oder höhere Symmetrie des Kristallgebäudes und das Auftreten von entsprechend symmetrischen, schließlich von rhombisch-holoedrischen Ätzeindrücken herbeiführen. In gleicher Weise deutet Beckenkamp die anomalen Ätzfiguren des Barvts, bei welchem insbesondere er auch einen Zusammenhang zwischen der Orientierung der auf verschiedenen Flächen erscheinenden anomalen Eindrücke und dem pyroelektrischen Verhalten der Kristalle nachweisen Die Beckenkampsche Auffassung erinnert an die Erklärung der optischen Anomalien der Kristalle durch Mallard. Anomale Ätzfiguren beobachtete der Verfasser auch auf der Spaltungsfläche (010) des monoklinen Colemanits, Ca<sub>2</sub> B<sub>6</sub> O<sub>11</sub>. 5 H<sub>2</sub> O. Dieselben sind ganz unsymmetrisch und besitzen keine zweizählige Deckachse mehr; sie treten in zwei entgegengesetzten Stellungen auf, welche durch eine Drehung um 1800 innerhalb der Fläche (010) ineinander übergeführt werden können. Erwähnt sei noch, daß man die anomale Ausbildung der Ätzfiguren auf eine im Kristall vorhandene anisomorphe Beimischung fremder Substanzen zurückzuführen suchte, welche Erklärung jedoch von Beckenkamp verworfen wird. Es ist zu wünschen, daß sich die Forschung noch mehr, als bisher geschehen, mit diesen eigentümlichen Verhältnissen beschäftige.

Im Anschluß an die Besprechung der Ätzerscheinungen in ihrer Bedeutung für die Ermittelung der Symmetrieverhältnisse der Kristalle seien zunächst noch einige Beobachtungen berührt, welche auf diesem Gebiete liegen und für die Erforschung der Struktur der Kristalle oder ihrer Bausteine entweder schon jetzt wichtig geworden sind oder für spätere dahingehende Untersuchungen besondere Bedeutung erlangen dürften.

Die auf den geätzten Kristallflächen auftretenden Eindrücke liegen unregelmäßig zerstreut, hier mehr vereinzelt, dort dicht gehäuft. Es entstand die Frage, wodurch diese Verteilung der Ätzfiguren bedingt sei, ob durch einen ungleichmäßigen Angriff des Ätzmittels, welcher auf stellenweise verschiedene Konzentration, Temperatur usw. desselben zurückzuführen sei, oder dadurch, daß die Kristallsubstanz dem Ätzmittel an gewissen Stellen einen geringeren Widerstand zu leisten vermag als an anderen. Zur Beantwortung dieser Frage stellte der Verfasser 1) folgenden Versuch an. Ein Kristall von Colemanit wurde durch Spaltung nach dem Klinopinakoid in zwei Platten zerlegt und letztere gleichzeitig und in gleicher Weise geätzt. Darauf wiesen die beiden Spaltungsplatten auf den vor der Spaltung aneinander liegenden Flächen die Ätzfiguren in genau gleicher (bzw. spiegelbildlicher) Verteilung auf. Daraus folgt, daß die Verteilung der Ätzfiguren von der Beschaffenheit der Kristallsubstanz abhängt. Die Kristalle besitzen keine ideale Homogenität in dem Sinne. daß sie überall einem in gleicher Richtung und mit gleicher Stärke wirkenden chemischen Angriffe den gleichen Widerstand entgegensetzen; im Gegenteil gibt es darin zahlreiche, unregelmäßig verteilte Punkte, wo dieser Widerstand geringer ist als in der Umgebung, wie sich in der Bildung von Ätzeindrücken zu erkennen gibt. Andererseits besitzt der Kristall an diesen Stellen dennoch eine gesetzmäßige Struktur, welche sich in der Form der Ätzfiguren ausprägt.

Besonders wichtig ist ferner die Tatsache, daß die Form oder Lage der Ätzfiguren von der Art des angewandten Ätzmittels abhängt. Chemisch gewissermaßen entgegengesetzt wirkende Ätzmittel, wie eine Säure und eine Basis, rufen auch Ätzeindrücke von wesentlich verschiedener Form hervor. So fand

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 30, 110.

der Verfasser, daß die Oktaederflächen des Linneits (Ni, Co), S4 sich beim Ätzen mit Salpetersäure mit drei- und gleichseitigen Eindrücken bedecken, deren Flächen in der Zone der Triakisoktaeder liegen, während nach Becke dieselben Kristallflächen nach der Behandlung mit Kalilauge dreiseitige Ätzfiguren aufweisen, die eine gegen die Säurefiguren verwendete Stellung zeigen, indem ihre Flächen in die Ikositetraederzonen fallen. Hieraus folgerte Becke: "Der Erfolg der Ätzung wird bei einer Änderung des Ätzmittels dann ein anderer, wenn durch das neue Ätzmittel ein ganz anderer chemischer Prozeß hervorgerufen wird." Becke ermittelte auch die relative Lösungsgeschwindigkeit normal zu verschiedenen Flächen eines Kristalles. Indem er sich parallel zu diesen Flächen geschliffener Platten bediente, bestimmte er deren Dicke vor und nach der Ätzung während gleicher Zeit, wobei sich für dasselbe Ätzmittel eine ungleiche Abnahme ergab. Er wandte auch verschiedene Ätzmittel an und fand so, daß beim Flußspat die Lösungsgeschwindigkeit für Salzsäure wächst in der Reihe: normal zu Würfel, Oktaeder, Dodekaeder, während sie bei der Ätzung mit Sodalösung in dieser Reihe abnimmt. Diese Verschiedenheit führt Becke auf die ungleiche Stellung der Calcium- und Fluoratome im Kristallmolekül des Flußspats zurück und nimmt demgemäß an, daß die Calciumatome den Dodekaederflächen, die Fluoratome hingegen den Flächen des Würfels zugewandt seien.

Außer in den Ätzfiguren tritt eine Wirkung des Ätzmittels noch häufig darin hervor, daß gewisse Kanten der betreffenden Kristalle gleichsam abgenagt und durch schmale Flächen (sogenannte Prärosionsflächen) ersetzt werden. Auch hierbei gibt sich ein Unterschied in der Einwirkung verschiedener Ätzmittel zu erkennen. Als Beispiel seien folgende Beobachtungen von F. Leydolt und dem Verfasser angeführt. An Quarzkristallen, welche die Kombination des positiven und des negativen Grundrhomboeders (r und r') mit dem Protoprisma (g) und der rechten bzw. linken trigonalen Pyramide ( $s = \{11\overline{2}1\}$ ) darbieten, stumpft wässerige Flußsäure die drei an s anstoßenden Kanten r:r'sowie die drei Kanten r:s ab, während geschmolzenes Ätzkali die nicht an sanstoßenden Kanten r:r', sowie die drei Kanten r': s durch Prärosionsflächen ersetzt. Hierin zeigt sich also ein vollkommener Gegensatz.

Während bei den eben erwähnten Beispielen eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Art des Ätzmittels und dessen Wirkung deutlich hervortritt, führt die Ätzung in anderen Fällen zu Erscheinungen von größerer und schwierig zu deutender Mannigfaltigkeit. Dies findet z. B. statt beim hexagonal-bipyramidalen (pyramidal-hemiedrischen) Apatit Ca<sub>5</sub> (F, Cl) (PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>, der auf den Basisflächen nach der Ätzung mit verschiedenen Säuren oder mit einer Säure von verschiedener Konzentration eine wechselnde Ausbildung der Ätzfiguren aufweist. Die sechsseitigen, im allgemeinen einer hexagonalen Tritopyramide entsprechenden Eindrücke sind nämlich entweder solche rechter oder linker Stellung und ändern mit veränderter Konzentration des Ätzmittels ihre Lage. Sie bewegen sich z. B. bei abnehmender Konzentration der als Ätzmittel dienenden Salzsäure von der Lage einer linken Tritopyramide, welche einer Deuteropyramide sehr nahe kommt, zur Lage einer Protopyramide hin, ohne daß jedoch die letztere bei stark verdünnter Säure auch nur annähernd erreicht wird. Bei Anwendung von Salpetersäure von abnehmender Konzentration ändert sich die Lage der, gleichfalls einer linken Tritopyramide entsprechenden Ätzfiguren im umgekehrten Sinne, die Drehung findet also in entgegengesetzter Richtung statt. Bei den mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration behandelten Kristallen gewisser Fundorte wurde das merkwürdige Resultat erhalten, daß die mit konzentrierter Säure hervorgerufenen Ätzfiguren einer rechten, die mit verdünnter Säure erzeugten einer linken Tritopyramide angehören 1).

Man darf wohl erwarten, daß weitere, in dieser Richtung angestellte, vergleichende Untersuchungen dahin führen werden, daß man in die Natur der bei der Ätzung, also dem orientierten chemischen Angriffe stattfindenden Vorgänge, gleichsam in die Mechanik der Lösungs- und Zersetzungserscheinungen einen tieferen Einblick gewinnt. Und da eine Theorie des Kristallbaues der Molekularhypothese nicht entraten kann — weil letztere allein uns das Gesetz der einfachen rationalen Achsenschnitte verständlich macht —, so ist auch zu hoffen, daß solche Beobachtungen einmal zur festeren Begründung der aus anderen Er-

<sup>1)</sup> Resultate der Ätzmethode, S. 47 u. Mikrophotogr. 9 bis 13.

scheinungen abgeleiteten Vorstellungen über die Gruppierung der Kristallbausteine beitragen, wie auch insbesondere ein Mittel an die Hand geben werden, die relative Lage der verschiedenartigen Atome im Kristall bzw. in den Molekülen desselben zu erforschen.

Schließlich sei noch auf die Beziehungen hingewiesen, welche sich zwischen der Orientierung der - die Ätzeindrücke und Ätzhügel (vgl. S. 83) begrenzenden — Ätzflächen und der Flächenentwickelung der betreffenden Kristalle gezeigt haben. besonderer Bedeutung für die Erkennung solcher Beziehungen sind die sogenannten Lichtfiguren oder Asterien der geätzten Kristallflächen. Betrachtet man eine mit Ätzfiguren bedeckte Fläche, indem man sie dicht ans Auge hält und die Strahlen eines etwas entfernt aufgestellten Lichtes von derselben reflektieren läßt, so beobachtet man eine aus mehreren Strahlen bestehende Lichtfigur, deren Symmetrie mit derjenigen der betreffenden Fläche übereinstimmt. Die untereinander parallelen Flächen der verschiedenen Ätzfiguren senden gemeinsam je einen solchen Strahl aus, welcher, wenn jene Flächen geknickt sind. mehrere hellere Stellen oder Kulminationen aufweist. Zuweilen beobachtet man auch mehr Strahlen, als sich Flächen an den Ätzfiguren deutlich unterscheiden lassen; diese Flächen sind dann aber jedenfalls, wenn auch nur sehr schwach entwickelt, vorhanden. Becke bediente sich der goniometrischen Ausmessung der Asterien, um die kristallographische Lage der Ätzflächen zu ermitteln 1). Er bezeichnet als Hauptätzflächen solche, welche auf allen Flächen des Kristalles an der Begrenzung der Ätzfiguren teilnehmen, hingegen als Nebenätzflächen diejenigen, welche nur auf bestimmten Kristallflächen auftreten; ferner als Ätzzone eine Zone (bzw. ein Zonenstück), welcher die Hauptätzflächen angehören. Bei der Zinkblende stellen für die Ätzung mit Salzsäure die positiven Triakistetraeder die Hauptätzflächen dar; die Zone zwischen dem Würfel und dem positiven Tetraeder ist hier Ätzzone. Die Kristallflächen, welche in der Ätzzone liegen, behalten nach der Ätzung ihr glänzendes Aussehen und bedecken sich mit einzelnen, scharf begrenzten Ätzeindrücken.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Eingehende Mitteilungen über die Benutzung der Lichtfiguren geätzter Kristallflächen zur kristallographischen Bestimmung der Ätzfiguren machte auch Solger (Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beilage-Band 13, 469).

Die anderen Flächen hingegen, bei der Zinkblende z. B. das Rhombendodekaeder und das negative Tetraeder, werden rascher angegriffen als die Flächen der Ätzzone; sie verlieren ihren Glanz und tragen nach dem Ätzen Ätzhügel.

In letzter Zeit haben V. Goldschmidt und E. Wright 1) zahlreiche hierhingehörige Versuche am Calcit - sowohl an Kristallen wie an daraus geschliffenen Kugeln - angestellt. von ihnen mit verschiedenen Säuren erhaltenen vertieften Ätzfiguren waren dabei von gekrümmten Flächen begrenzt; infolgedessen lieferten letztere am Goniometer bei Anwendung eines leuchtenden Punktes als Signal in die Länge gezogene Reflexe oder Lichtzüge. Das Studium dieser Lichtzüge mit Hilfe des zweikreisigen Goniometers, verbunden mit der Eintragung derselben in eine gnomonische Projektion ließ erkennen, daß für den Calcit das so erhaltene Ätzformensystem hinsichtlich des Ortes der Hauptflächen ("Hauptknoten" nach Goldschmidt) wie auch des Verlaufes der Zonen mit dem System der Kristallformen im wesentlichen übereinstimmt. Beide geben das gleiche Gesamtbild. Es zeigte sich ferner, daß sich vorzugsweise auf solchen Flächen gute Ätzeindrücke einstellen, welche auf Grund der Formenentwickelung des Calcits als Hauptknoten anzusehen sind. Dies gilt auch für eine aus einem Calcitkristall geschliffene Kugel, indem sich darauf bei Behandlung mit Säuren die deutlichen Ätzeindrücke vorzugsweise an den Orten der Hauptflächen, das sind die Berührungspunkte dieser Flächen an die Kugel, einstellen und außerdem in Reihen geordnet auf den Zonenkreisen erscheinen, welche jene Orte verbinden. Die Ätzfiguren erzeugen deshalb eine gleichsam in die Kugel eingravierte Projektion der Hauptflächen und der Hauptzonen. Überraschend ist die Tatsache, daß bei längerer Einwirkung des Ätzmittels eine Umkehrung der Verhältnisse eintritt. Nachdem zunächst die · Ätzeindrücke verwischt werden oder verschwinden, treten an Stelle der zuerst erschienenen vertieften Punkte und Rinnen erhöhte scharfe Ecken und Kanten, welche wiederum, wenn auch gegen früher in umgekehrter Weise, eine Kugelprojektion der wichtigsten Calcitformen darstellen. An Stelle der Hauptflächen sieht

<sup>1)</sup> Neues Jahrb. f. Mineralogie usw., Beilage-Band 17, 355 und 18, 335.

man nun Ecken, an Stelle der Hauptzonenlinien Kanten; die dazwischen liegenden Felder sind glatt oder mit Ätzhügeln bedeckt. Solche Gebilde werden als Lösungskörper bezeichnet 1). Bei weiter fortgesetzter Lösung ändern die Lösungskörper ihre Gestalt in gesetzmäßiger Weise. Die Eckpunkte wandern unter Beibehaltung der für den Calcit charakteristischen rhomboedrischen Anordnung, und der Körper strebt einer, manchmal sehr einfach begrenzten Endform zu. Ist diese erreicht, so wird er bei noch weiterem Lösen allseitig kleiner, ohne daß die Gestalt sich ändert. Jede Art von Lösungsmittel liefert übrigens für eine bestimmte Konzentration und Temperatur eine bestimmte Reihe von Lösungskörpern, die, von ganz bestimmten Ätzfiguren ausgehend, mit einer ganz bestimmten Endform abschließt. Diese Abhängigkeit der einzelnen Reihen von der Natur des Ätzmittels bedingt es übrigens, daß dieselben nur im allgemeinen (bestimmter in ihrer Gesamtheit) ein Bild der Formenentwickelung des betreffenden Kristalles geben können. Andererseits verspricht ihre Mannigfaltigkeit, bei weiterem Studium einen Einblick in die Mechanik des jedesmaligen Lösungs - bzw. Zersetzungsprozesses und in den Bau des Kristalles zu vermitteln, ein Punkt, auf welchen schon oben (S. 105) hingewiesen wurde.

<sup>1)</sup> Ähnliche Versuche wurden schon früher von Lavizarri und O. Meyer am Calcit, von Becke am Magnetit, von Penfield, Meyer und Gill am Quarz angestellt (Resultate der Ätzmethode, S. 21 u. 30). Einen Versuch, die oben erwähnte Umkehrung der Verhältnisse bei längerer Ätzung zu erklären, machte Goldschmidt in einem Aufsatze "Zur Mechanik des Lösungsprozesses" (Zeitschr. f. Kristallogr. 38, 656).

## Vierter Abschnitt.

## Zwillingsbildung der Kristalle.

Unter einem Zwilling versteht man eine gesetzmäßige Verwachsung zweier gleichartiger Kristalle. Die zu einem Zwilling vereinigten Kristalle können jedoch in vollkommener oder in unvollkommener Weise gleichartig sein, indem sie nämlich bei freier Beweglichkeit in parallele Stellung gelangen können oder nicht; im ersteren Falle sind die beiden Individuen identisch, im letzteren enantiomorph. Es sei im folgenden zunächst nur von der Verbindung identischer (auch wohl als kongruent bezeichneter) Kristalle zu Zwillingen die Rede.

Früher beschränkte man sich beim Studium und der Beschreibung der Zwillingskristalle im wesentlichen auf das geometrische Moment, indem man feststellte, auf welche Weise die Zwillingsstellung durch Hemitropie aus der parallelen Lage der beiden Individuen abzuleiten sei. Unter Hemitropie versteht man die Drehung des einen der beiden, ursprünglich parallel gestellten Kristalle um 1800 um die Zwillingsachse. ist gewöhnlich normal zu einer bestimmten Kristallfläche. oft läßt sich eine solche Hemitropie auch mit der Vorstellung verbinden, daß die beiden Individuen nach einer kristallonomischen oder auch einer als Kristallfläche nicht möglichen Fläche zueinander symmetrisch stehen. Allein schon der letztere Fall zeigt, daß diese Fläche, die sogenannte Zwillingsebene, oft nur die Bedeutung eines geometrischen Hilfsmittels haben kann. Die angegebene Art aber, die gegenseitige Stellung der zum Zwilling verbundenen Individuen zu demonstrieren, kann schon deshalb zu keiner natürlichen Vorstellung über die Entstehungsweise und damit das Wesen eines Zwillingskristalls führen, weil sie von der parallelen Stellung der Individuen ausgeht, also offenbar den dem wirklichen Bildungsvorgange gerade entgegengesetzten Weg einschlägt. Die Bildung der Kristallzwillinge beruht umgekehrt darauf, daß eine völlig parallele Lagerung der Moleküle bzw. Kristallbausteine an gewissen Stellen (der Zwillingsgrenze) nicht erreicht wird, daß aber trotzdem eine gesetzmäßige Fixierung in einer anderen, der parallelen in gewissem Grade verwandten Lage stattfindet. Auch die künstliche Darstellung von Zwillingen durch Druck bzw. Erwärmung konnte, so wichtig sie ist, in dieser Richtung nicht viel zur Aufklärung des Wesens der Zwillingsbildung beitragen, da ja dabei ebenfalls von der parallelen Stellung der Moleküle ausgegangen wird. In einem Aufsatze "Zur Theorie der Zwillingsbildung" wies Tschermak (1880) darauf hin, "daß die allgemeinen Gesetze der Zwillingsbildung nur einer Theorie des Kristallbaues entspringen können, welche sowohl die Bildung der einfachen Kristalle, als jene der Zwillingsverwachsungen erklärt". Er hob ferner hervor, daß die geometrische Behandlung der Aufgabe, jene Gesetze abzuleiten, nicht so leicht zum Ziele führen werde, als es die genetische Auffassung vermag. Bei dem Vorgange des Aneinanderfügens zweier Moleküle wird man nun nach Tschermak zwei Momente zu unterscheiden haben, erstens das Orientieren bei freier Bewegung, zweitens das Fixieren durch vollständigen Verlust dieser Bewegung. Im Kristallmolekül selbst nimmt Tschermak im allgemeinen drei, nicht in einer Ebene liegende Molekularlinien oder Orientierungsachsen a, b, c an (Wachstumsrichtungen).

Es sind nun zunächst folgende zwei Fälle denkbar:

- A. Das Fixieren geschieht nach vollständig erfolgter Orientierung; dann bilden sich einfache Kristalle.
- B. Das Fixieren geschieht, bevor noch die Orientierung vollständig erfolgt ist; dann werden sich Zwillinge oder auch unregelmäßig verwachsene Kristalle bilden.

Bei B. sind folgende Fälle zu unterscheiden:

- I. Es stellen sich a und b parallel, c hingegen nicht.
- II. Bloß a stellt sich parallel, b und c nicht.
- III. Keine der drei Orientierungsachsen stellt sich parallel.

Über I. und II. ist dann weiter zu bemerken:

- I. Die beiden Individuen sind in hemitroper Stellung, die Zwillingsachse ist senkrecht zu einer möglichen Kristallfläche.
- II a. Die Orientierungsachse a liegt in beiden Molekülen gleichsinnig. Die Individuen sind in hemitroper Stellung; die Zwillingsachse ist parallel einer möglichen Kante (Zone).
- II b. Die Orientierungsachse a liegt in beiden Molekülen nicht gleichsinnig. Die beiden Individuen sind in hemitroper Stellung; die Zwillingsachse liegt in einer möglichen Fläche normal zu einer möglichen Kante.

Nach Tschermak erschöpfen diese drei Regeln (I, II a und b) dasjenige, was man bis dahin unter Zwillingsbildung verstand. Die drei Fälle lassen sich auch so definieren:

- I. Die beiden Kristallindividuen liegen symmetrisch zu einer möglichen Kristallfläche (Beispiel: Albitgesetz).
- II a. Beide Individuen liegen symmetrisch zu einer Ebene, die zu einer möglichen Zone senkrecht ist (Periklingesetz).
- II b. Beide Individuen liegen symmetrisch zu einer Ebene, die zu einer möglichen Fläche senkrecht und zu einer möglichen Kante parallel ist (Karlsbader Gesetz beim Albit).

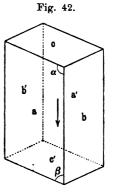
Nach Tschermaks damaliger — inzwischen jedoch erweiterter — Auffassung ist die hemitrope Stellung ein Kennzeichen der eigentlichen Zwillinge.

W. Brögger zeigte dann (1890) bei Gelegenheit seiner Studien am monoklinen Hydrargillit, AlH<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, daß bei demselben eine Zwillingsverwachsung vorkommt, welche der genannte Forscher folgendermaßen definiert: "Die beiden Individuen haben eine Fläche (001) gemeinsam, sowie wechselweise parallel zwei ungleichwertige Zonen [(001):(100)] und [(001):(110)]." Hier ist nun die Zwillingsachse weder senkrecht zu einer möglichen Kristallfläche, noch parallel oder senkrecht zu einer möglichen Kante. Faßt man dieses Gesetz deshalb hemitrop auf, so würde es lauten: "Zwillingsebene (keine mögliche Kristallfläche) senkrecht zu einer möglichen Fläche (001), die Zwillingsachse in dieser gelegen, doch weder senkrecht noch parallel zu einer Kante [aber senkrecht zur Trace der Zwillingsebene in (001)]. Zwei Zonen des einen Individuums parallel mit zwei ungleichwertigen des anderen." Brögger fügt diese Art der Verwach-

sung als weiteren Fall zu den drei Hauptabteilungen hemitroper Zwillinge nach Tschermak hinzu, und letzterer führte nun in seinem Lehrbuche der Mineralogie als vierte Art unvollständiger Orientierung folgende auf: "Die beiden Moleküle haben die Ebene ab parallel und außerdem die Richtungen a und b wechselweise parallel, c nicht. Die halbe Drehung des zweiten Moleküls um eine Linie, welche den Winkel a: b halbiert, würde hier Parallelstellung ergeben." Das Zwillingsgesetz drückt er folgendermaßen aus: "Die Zwillingsebene ist zu einer möglichen Kristallfläche senkrecht und gegen zwei in dieser liegende Kanten gleich geneigt."

Mit dieser Erweiterung des Zwillingsbegriffs ist indessen, wie wir sehen werden, die Reihe der als Zwillingsverwachsungen aufzufassenden Verbindungen - mögen dieselben nun schon als verwirklicht beobachtet sein oder nicht - noch nicht erschöpft. Indem wir im folgenden die verschiedenen möglichen Fälle von Zwillingsbildung aufsuchen, ziehen wir nur kristallonomische Elemente (das sind mögliche Kristallflächen und Kanten) in Betracht, berücksichtigen hingegen die Zwillingsebene, da sie häufig nicht kristallonomisch ist, nur nebenbei. Andererseits wird außer der Hemitropie jede Drehung zugelassen, welche sich kristallonomisch deuten läßt (Drehung um eine mögliche Kante oder in einer möglichen Fläche). Wir gehen dabei von der Anschauung aus, daß bei der Zwillingsbildung zunächst eine vorläufige Orientierung der Moleküle nach einer Kristallfläche oder einer Kante (Zonenachse) stattfindet, worauf erst nach entsprechender Drehung des einen Moleküls gegen das andere innerhalb jener Fläche oder um jene Achse die definitive Fixierung oder Verwachsung eintritt. Hierbei ist nun im allgemeinen zu unterscheiden, ob zwei gleiche Flächen der beiden durch jene Moleküle repräsentierten Individuen oder zwei gleiche Zonenachsen derselben gleich oder entgegengesetzt gerichtet (gleichsinnig oder ungleichsinnig) parallel laufen. Als Merkmal eines Flächenpaares, bei welchem man nicht von verschiedener (ungleichsinniger) Richtung sprechen kann, gilt der Umstand, daß innerhalb einer solchen Fläche eine zweizählige (oder 2n-zählige) Deckachse liegt. Nimmt man dieses Merkmal fort, so sind bei dem in Rede stehenden Flächenpaare zwei Arten seiner Richtung im Verhältnis zu dem gleichen Paare des zweiten Individuums zu unterscheiden (Beispiele: {100} in der prismatischen [monoklin-holoedrischen] und {100} in der domatischen [monoklin-hemiedrischen] Klasse). Bei den Kanten bzw. Zonenachsen fehlt die Möglichkeit einer verschiedenen Richtung nur dann, wenn auf denselben eine zwei-

zählige (bzw. 2*n*-zählige) Deckachse senkrecht steht. In der prismatischen (monoklin-holoedrischen) Klasse gilt dies für alle innerhalb der Symmetrieebene gelegene Kanten, bei allen anderen ist ein Richtungsunterschied vorhanden. Da in der pinakoidalen (triklin-holoedrischen) Klasse eine zweizählige Deckachse nicht vorhanden ist, so gibt es hier für jedes Flächenpaar und auch für jede Zone eine doppelte Möglichkeit der Richtung. Es erscheint deshalb zweckmäßig, die einzelnen möglichen Fälle der Zwillingsverwachsung an solchen Kristallen zu entwickeln 1).



Wir betrachten zwei Individuen des triklinen Flächenkomplexes (Fig. 42) a, a'; b, b'; c, c'. Dann sind hinsichtlich ihrer gegenseitigen Stellung folgende Fälle zu unterscheiden.

- A. 1. Beide Individuen haben ein Flächenpaar und alle darin liegenden Zonenachsen gleichgerichtet parallel (parallele Verwachsung, also keine Zwillingsstellung).
- 2. Ein Flächenpaar (a, a') ist gleichgerichtet, aber alle darin liegenden Zonenachsen (darunter a:b) sind ungleichgerichtet parallel; beide Individuen stehen symmetrisch zu a, hemitrop um die Normale zu a (Albitgesetz).
- 3. Eine Zonenachse (a:b) gleichgerichtet, hingegen alle darin liegenden Flächenpaare (darunter a, a') ungleichgerichtet

<sup>1)</sup> Man kann alle im folgenden zu erörternden Fälle auch auf die denkbar einfachsten Formen, das sind diejenigen der asymmetrischen (triklin-hemiedrischen) Klasse anwenden. Wir gehen aber nicht von dieser Klasse aus, weil dann bei I bis VIII (s. unten) die Möglichkeit einer kristallonomischen oder nichtkristallonomischen Zwillingsebene fortfällt. Eine solche würde ja für diese Klasse zu einer Verbindung enantiomorpher, also nicht identischer Individuen führen. Dasselbe gilt natürlich für die Anwendung der eben genannten Fälle auf alle Kristalle, welche einer enantiomorphen Klasse angehören.

parallel; die beiden Individuen sind symmetrisch nach einer zu jener Zonenachse normalen (nicht kristallonomischen) Fläche, hemitrop um die Zonenachse selbst (Periklingesetz).

- 4. Ein Flächenpaar (a,a') ist ungleichgerichtet, nur eine darin liegende Zonenachse (a:b) ebenfalls ungleichgerichtet parallel; beide Individuen stehen symmetrisch nach einer durch diese Zonenachse gehenden und zu jenem Flächenpaar senkrechten (nicht kristallonomischen) Ebene, hemitrop nach einer in a gelegenen Senkrechten zur Zone a:b (Karlsbader Gesetz beim Albit).
- B. 5. Beide Individuen haben ein gleiches Flächenpaar (a,a') entgegengesetzt gerichtet parallel, und es sind je zwei in einer solchen Fläche liegende ungleiche Zonenachsen wechselweise parallel  $(a:c \parallel a':b')$ , sowie andererseits  $a:b \parallel a':c')$ . Das zweite Individuum steht zum ersten symmetrisch nach einer zu a senkrechten, den (spitzen) Winkel  $\beta$  halbierenden (nicht kristallonomischen) Ebene. (Diesem Gesetz entspricht die oben erwähnte, von Brögger am Hydrargyllit beobachtete Verwachsung.)
- 6. Dieser Fall ist dem vorigen ganz analog, doch ist das zweite Individuum gegenüber seiner Stellung bei 5. um die Normale zu a' um  $180^{\circ}$  gedreht, wodurch sich die Richtung der beiden genannten Zonenachsen umkehrt; beide Individuen stehen nun zueinander symmetrisch nach einer Ebene, welche, normal zu a, den (stumpfen) Winkel  $\alpha$  halbiert.
- 7. Eine gleiche Zonenachse beider Individuen (a:b) ist entgegengesetzt gerichtet parallel, und es sind zwei darin liegende ungleiche Flächenpaare (a, a' und b, b') wechselweise parallel. Das zweite Individuum steht zum ersten symmetrisch nach einer durch die Zonenachse a:b gehenden, den (spitzen) Winkel a:b' halbierenden (nicht kristallonomischen) Ebene.
- 8. Dieser Fall ist wieder dem vorigen ganz analog, doch ist das zweite Individuum gegenüber seiner Stellung bei 7. um die Zonenachse a:b um  $180^{\circ}$  gedreht, wodurch sich die Richtung der beiden genannten Flächenpaare umkehrt; beide Individuen stehen nun symmetrisch nach einer durch die Zonenachse a:b gehenden, den (stumpfen) Winkel a:b halbierenden Ebene.
- C. 9. Ein gleiches Flächenpaar (a, a') beider Individuen ist gleichgerichtet parallel, und es sind zwei (bzw. von jedem

Individuum eine) ungleiche Zonenachsen (a:b) des einen und a:c des anderen Kristalls) parallel. Eine Zwillingsebene als Symmetrieebene der Verwachsung kann es hier nicht geben; denn eine solche müßte entweder parallel oder senkrecht zu a sein. Im ersten Falle erhielte man die als Albitgesetz bezeichnete Stellung 2, im zweiten Falle würde die entgegengesetzte Richtung des parallelen Flächenpaares beider Individuen resultieren, während die hier bezeichnete Stellung (bei Beschränkung auf die Parallelität von nur einem gleichen Flächenpaare) nur bei gleichsinniger Richtung dieses Paares möglich ist.

- 10. Dieser Fall ist dem vorigen ganz analog, nur ist das zweite Individuum gegen die Stellung bei 9 um die Normale zu a um  $180^{\circ}$  gedreht, wodurch die Richtung seiner Kante a:c wechselt. Hinsichtlich der fehlenden Zwillingsebene gilt dasselbe wie bei 9.
- 11. Eine gleiche Zonenachse (a:b) beider Individuen ist gleichgerichtet parallel, und es sind zwei (bzw. von jedem Individuum eine) ungleiche Flächen (a) des einen und b des anderen Kristalls) parallel. Auch hier gibt es keine Symmetrieebene des Zwillings. Eine solche müßte nämlich entweder senkrecht zur Zonenachse a:b stehen, dann würde sich das Periklingesetz 3 ergeben, oder sie müßte durch diese Zonenachse gehen, in welchem Falle die Zonenachse selbst bei beiden Individuen entgegengesetzt gerichtet wäre, was hier ausgeschlossen ist.
- 12. Dem vorigen Falle ganz analog, nur ist das zweite Individuum gegen die Stellung bei 11 um die Zonenachse a:b um  $180^{\circ}$  gedreht, wodurch sich die Richtung des Flächenpaares b.b' umkehrt. Hinsichtlich der fehlenden Zwillingsebene gilt wieder dasselbe wie bei 11.

Gewisse, vom Verfasser beschriebene Zwillinge des Kryoliths weisen auf diese beiden letzten Gesetze hin 1).

Es ist von Interesse, wenigstens einige der obigen Fälle (2 bis 12) bei einer höher symmetrischen, etwa der prismatischen (monoklin-holoedrischen) Klasse, auf ihre Existenzfähigkeit zu prüfen. Die Zahlen sind dieselben wie oben; durch a, b und c sind drei, speziell der genannten Klasse entsprechende Fälle unterschieden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 24, 87.

- 2 a. Das Flächenpaar {010} ist gleichgerichtet, alle darin liegenden Zonenachsen sind verschieden gerichtet parallel. Dies gibt keine von der parallelen verschiedene Stellung, weil es bei jenen Zonenachsen keine ungleiche Richtung gibt.
- b. Das Flächenpaar {100} ist gleich (bzw. bei {100} beliebig) gerichtet, alle darin liegenden Zonen sind verschieden gerichtet parallel. Zwillingsstellung, entsprechend dem Albitgesetz: Zwillingsebene hier (100).
- c. Irgend ein Flächenpaar, etwa (110) (110), ist gleichgerichtet, alle darin liegenden Zonenachsen sind ungleichgerichtet parallel: Zwillingsebene (110).
- 3 a. Die Zonenachse, entsprechend der Orthodiagonale b, ist gleichgerichtet, alle darin liegenden Flächenpaare sind verschieden gerichtet parallel. Dies gibt keine von der parallelen verschiedene Stellung, weil den Flächen der Orthodomenzone keine Richtungsverschiedenheit zukommt.
- b. Eine Zonenachse innerhalb des Klinopinakoids, etwa die Vertikalachse c, ist gleichgerichtet (in diesem Falle übrigens richtungslos), alle darin liegenden Flächenpaare sind ungleichgerichtet parallel: Zwillingsstellung wie bei 2 b.
- c. Eine beliebige Zonenachse, etwa (110): (001), gleichgerichtet, die darin liegenden Flächenpaare ungleichgerichtet parallel. Zwillingsstellung, entsprechend dem Periklingesetz; Zwillingsebene senkrecht zu jener Zonenachse.

Wie schon mehrfach bemerkt wurde, kann man sich den Vorgang der Zwillingsbildung im allgemeinen so denken, daß zunächst eine vorläufige Orientierung der beiden gleichsam den Keim des Zwillings bildenden Moleküle nach einer kristallonomischen Fläche oder einer Zonenachse stattfindet, worauf erst nach entsprechender Bewegung des einen Moleküls gegen das andere innerhalb jener Fläche oder um jene Zonenachse die definitive Fixierung bzw. die Zwillingsbildung eintritt. So kann man beim Albitgesetz annehmen, daß die beiden Moleküle zunächst sich nach (010) orientieren, worauf die Fixierung eintritt, wenn das zweite Molekül eine Lage zum ersten erreicht hat, welche man als hemitrope bezeichnet. Beim Periklingesetz findet die vorläufige Orientierung etwa durch gleichsinnige Richtung der b-Achsen, die Fixierung gleichfalls bei hemitroper Stellung des einen Moleküls zum anderen statt. Doch ist es bei solcher Deutung der Zwillingsbildung in genetischer Beziehung häufig ebensowohl möglich, von einer vorläufigen Orientierung nach einer Zonenachse wie auch von einer solchen nach einer Fläche auszugehen. Man wird indessen im allgemeinen an folgenden beiden Grundsätzen festhalten dürfen:

- 1. Wenn an einem kristallisierten Körper mehrere Zwillingsbildungen vorkommen, bei welchen dieselbe Fläche beider Individuen gleichsinnig parallel ist, während die verschiedenen Zwillingsarten sich dadurch unterscheiden, daß dabei verschiedene in jener Fläche liegende gleiche oder ähnliche Kanten beider Individuen parallel laufen, so wird man annehmen können, daß hier die vorläufige Orientierung nach jener Fläche, die definitive Fixierung nach bestimmten Drehungen des einen Moleküls gegen das andere in dieser Ebene stattfindet. Ein Beispiel liefern die Zwillingsbildungen des Hydrargillits nach (001) und nach dem zweiten Gesetz, wobei außer (001) zwei darin gelegene Kanten (001): (110) und (001): (010) wechselweise parallel sind. Nach {001} besitzt der Hydrargillit eine sehr vollkommene Spaltbarkeit.
- 2. Wenn an einem Körper mehrere Zwillingsbildungen stattfinden, bei welchen dieselbe Zonenachse beider Individuen gleichsinnig parallel ist, so wird man annehmen können, daß die vorläufige Orientierung nach jener Zone, die definitive Fixierung nach verschiedenen um diese Zonenachse stattfindenden Drehungen geschehen wird. Beispiele liefern die Orthoklaszwillinge nach (110), (130), (100), sowie andererseits ebensolche nach (001) und (021). Im ersteren Falle würde die Vertikalachse, im anderen die Kante (001): (010) Orientierungsachse sein. Der Orthoklas zeigt Spaltbarkeit nach den Flächen von {110}, {010} und {001}.

Nimmt man auf die (an obigen Beispielen hervorgehobene) Richtung der Spaltbarkeit, sowie auf die relative Entwickelung der betreffenden Orientierungsebene oder Orientierungsachse Rücksicht, so könnte man auch folgende Grundsätze aussprechen:

1. Die vorläufige Orientierung findet statt nach einer Fläche, welche selbst eine Ebene größter Kohäsion (Spaltungsrichtung) ist, und in welcher eine oder mehrere Richtungen bevorzugten Wachstums liegen. (Die Kristalle des Hydrargillits sind tafelförmig nach {001}.)

2. Die vorläufige Orientierung findet statt nach einer Zonenachse, welcher eine oder mehrere Flächen größter Kohäsion (Spaltungsrichtungen) angehören, und welche selbst eine Richtung bevorzugten Wachstums darstellt. (Die Orthoklaskristalle sind häufig nach der Vertikalachse oder nach der Kante (001): (010) gestreckt.)

Es sei jedoch bemerkt, daß nicht alle Zwillinge eines Körpers, auch wenn sie nach demselben Gesetze verbunden sind, genetisch stets in gleicher Weise erklärt werden müssen.

O. Mügge zeigte, daß solche Flächen, welche er als Translationsflächen bezeichnet, gern als Zwillingsebenen, und solche Richtungen, welche er Translationsrichtungen nennt, als Zwillings-Dabei sind unter ersteren solche Flächen zu achsen fungieren. verstehen, nach welchen durch äußeren Druck innerhalb eines Kristalls leicht eine Verschiebung der Teile in Form von Lamellen bei unveränderter Orientierung der Moleküle (Parallelverschiebung) bewirkt werden kann, unter letzteren solche in jenen Ebenen liegende Richtungen, nach welchen dabei diese Verschiebung stattfindet. Bei der Anisenyltetrazolsäure (triklin) ist nach Mügge die Translationsebene (001) die häufigste Zwillingsebene, die Translationsrichtung parallel der Kante (001): (010) die häufigste Zwillingsachse. Ähnliches beobachtet man bei anderen Körpern. wie beim Cyanit, und es liegt hier eine interessante und wichtige "Verknüpfung der durch Kohäsionseigenschaften ausgezeichneten Ebenen und Richtungen mit Zwillingsebenen und Zwillingsachsen" vor. Solche Ebenen und Richtungen werden ohne Zweifel gern als Orientierungsflächen und Orientierungsachsen auftreten.

Im folgenden seien nun noch kurz diejenigen Zwillinge besprochen, welche nicht aus identischen, sondern aus enantiomorphen Einzelkristallen bestehen. Hier tritt die Verbindung ganz gewöhnlich in der Weise ein, daß die beiden Individuen nach einer Ebene symmetrisch stehen, welche als Symmetrieebene für den ganzen Zwilling diesen in eine höher symmetrische Klasse desselben Kristallsystems versetzt. Von solchen Zwillingen wurden nun namentlich folgende beobachtet:

1. Reguläres System. Das chlorsaure Natron (Na Cl O<sub>3</sub>), welches in der tetraedrisch-pentagondodekaedrischen (tetartoedrischen) Klasse kristallisiert, bildet, etwa in der Form des Te-

traeders, sehr regelmäßige Durchkreuzungszwillinge nach dem Würfel. Dabei sind die beiden Kristalle natürlich nicht nur geometrisch, sondern auch in physikalischer Beziehung symmetrisch nach (100), d. h. es ist stets ein rechtsdrehender Kristall mit einem linksdrehenden verwachsen (nach v. Groth). Die Symmetrie des Zwillings, als einheitlicher Kristall gedacht, ist die der dyakisdodekaedrischen (pentagonal-hemiedrischen) Klasse.

2. Hexagonales System. Der der pyramidalen (pyramidalhemiedrisch-hemimorphen) Klasse angehörige Nephelin zeigt, wie vom Verfasser aus den Ätzfiguren geschlossen wurde, Zwillingsbildung nach (1010) und nach (0001), auch wohl nach beiden zugleich. Die Symmetrie der einheitlich gedachten Zwillinge ist diejenige der dihexagonal-pyramidalen (holoedrisch-hemimorphen) bzw. der hexagonal-bipyramidalen (pyramidal-hemiedrischen) Klasse, bei den Doppelzwillingen die der dihexagonal-bipyramidalen (holoedrischen) Klasse. Ganz ähnlich verhält sich Kaliumlithiumsulfat, KLiSO<sub>4</sub>, welches derselben Klasse wie Nephelin angehört und gleichfalls Zwillingsbildung nach (1010) und (0001) aufweist.

Besonders bekannt sind die Zwillinge von Quarz und Zinnober aus der trigonal-trapezoedrischen (trapezoedrisch-tetartoedrischen) Klasse; die Zwillingsebene bei ersterem ist (1120), bei letzterem (0001). An nach der Basis geschliffenen Platten ist die Verwachsung an der entgegengesetzten optischen Drehung der beiden Individuen zu erkennen. Die Symmetrie der betreffenden Quarzzwillinge ist die der ditrigonal-skalenoedrischen (rhomboedrisch-hemiedrischen) Klasse, während die einheitlich gedachten Zwillinge beim Zinnober die Symmetrieeigenschaften der ditrigonal-bipyramidalen (trigonal-hemiedrischen) Klasse besitzen. An die Zwillinge des Zinnobers reihen sich die ganz analogen von unterschwefelsaurem Blei und Strontium (PbS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. 4 H<sub>2</sub>O) und SrS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. 4 H<sub>2</sub>O) an (Březina und Bodländer).

Natriumperjodat, Na JO<sub>4</sub>. 3 H<sub>2</sub>O, der trigonal-pyramidalen (ogdoedrischen) Klasse angehörend, bildet nach v. Groth Zwillinge nach (0001); die beiden verbundenen Individuen zeigen entgegengesetzte optische Drehung. Die Symmetrie der ganzen Zwillinge ist die der trigonal-bipyramidalen (trigonal-tetartoedrischen) Klasse.

- 3. Rhombisches System. Hier sind die Zwillinge des bisphenoidischen (rhombisch-hemiedrischen) Bittersalzes,  $Mg\dot{S}O_4$ . 7  $H_2O$ , nach (010) oder (100) zu erwähnen. Durch die Zwillingsbildung nach einer der genannten Flächen wird auch die andere und ebenso (001) für den ganzen Zwilling zur Symmetrieebene. Man gelangt also für die Verwachsung zur Symmetrie der rhombisch-bipyramidalen (holoedrischen) Klasse.
- 4. Monoklines System. Zinnwaldit und Lepidolith, welche nach den (vom Verfasser untersuchten) Ätzfiguren der sphenoidischen (monoklin-hemimorphen) Klasse angehören, bilden stets bzw. in gewissen Varietäten Zwillinge nach (010), deren Symmetrie dann diejenige der prismatischen (monoklin-holoedrischen) Klasse ist.

Von Wichtigkeit ist die Frage, unter welchen Umständen eine Substanz, welche - etwa bei der Ausscheidung aus einer Lösung - Kristallform annimmt, besonders geneigt sei, Zwillingskristalle zu bilden. Hierüber liegen bis jetzt erst wenige Beobachtungen vor. O. Lehmann fand schon vor längerer Zeit, daß in einer Lösung von Chlorbaryum, einer Substanz, welche unter gewöhnlichen Verhältnissen nur geringe Neigung zur Zwillingsbildung zeigt, diese letztere durch Zusatz von Gummi als Verdickungsmittel befördert werden kann. Man erhält dann schöne, baumartig verzweigte Kristalle mit um so zahlreicheren und feineren Ästchen, je dickflüssiger die Lösung geworden ist und je rascher die Kristallisation erfolgt. Eine nähere Prüfung ergibt, daß immer die primären und sekundären Ästchen in Zwillingsstellung zueinander stehen. Man wird in der Tat annehmen müssen, daß durch den Zusatz eines Verdickungsmittels zur Lösung die Beweglichkeit der sich ausscheidenden Moleküle verringert und die Fixierung derselben an einem schon vorhandenen Kristall in unvollkommen orientierter, wenn auch gesetzmäßiger Lage begünstigt wird. Allein auch die Beschleunigung, gewissermaßen Überstürzung der Kristallisation durch rasche Verdunstung oder plötzliche Abkühlung der Lösung wird leicht zur Bildung von Zwillingen, also zur Fixierung bei unvollkommener Orientierung der Moleküle führen können. Je ruhiger hingegen die Kristallisation verläuft, um so eher wird man vorwiegend oder ausschließlich das Auftreten von nur einfachen Kristallen erwarten dürfen.

Von solchen Erwägungen ausgehend stellte der Verfasser unter Anwendung des Mikroskops eine Reihe von Versuchen an. Hierzu dienten die isomorphen Sälze K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche rhombisch-bipyramidal (holoedrisch) kristallisieren mit einem vorderen stumpfen Prismenwinkel von 119°12′, 118°38′, 117°44′. Dieselben nähern sich also in ihren Winkelwerten dem hexagonalen System und zeigen häufig Zwillingsbildung nach den Flächen von {110} oder {130}. Durchkreuzungsdrillinge dieser Art ahmen oft äußerlich eine hexagonale Pyramide nach. Zu den betreffenden Beobachtungen eignete sich besonders das Kaliumsulfat.

Ein Tropfen der kalten, nicht gesättigten wässerigen Lösung dieses Salzes hinterläßt, auf einem Objektglase der Verdunstung überlassen, zahlreiche rechteckige, auch wohl sechs- bis achtseitige tafelförmige oder prismatische Kristalle. Dieselben sind nach der Brachydiagonale gestreckt und zeigen meist das Brachypinakoid oder die Basis stark entwickelt. Die Kristalle sind sämtlich einfach, ein unzweifelhafter Zwilling konnte nicht beobachtet werden. Ganz ebenso verhalten sich Tropfen der wässerigen Lösungen von K<sub>2</sub> Cr O<sub>4</sub> und (N H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S O<sub>4</sub>; auch hier wurden bei langsamer Verdunstung nur einfache Kristalle erhalten. Die einen Kristall aufbauenden Moleküle konnten also in jedem Falle vor der Fixierung die parallele Stellung einnehmen.

Ein wesentlich anderes Resultat erhält man, wenn man einen Tropfen der heißen konzentrierten oder gesättigten Lösung von Kaliumsulfat mit einem Pinsel auf ein kalt gehaltenes Objektglas streicht. Es scheiden sich dann rasch viele Kristalle aus, welche zum Teil einfach sind, zum Teil jedoch deutliche Zwillinge. Die letzteren können sehr zahlreich sein und sind oft nach der Basis, womit sie auf dem Objektträger aufliegen, tafelförmig. Bei der Betrachtung des Präparates im parallelen polarisierten Lichte zwischen gekreuzten Nicols und unter Anwendung eines Gipsblättchens vom Rot I. Ordnung treten die Zwillingsgrenzen in den nach (110) oder (130) verwachsenen Kristallen sehr schön hervor; die zueinander in Zwillingsstellung befindlichen Teile zeigen prächtige verschiedene Farben (blau und gelb). Die Form

der Zwillinge (bzw. Drillinge) ist mannigfaltig: oft erscheinen sie als Rhomben, wobei die kurze Diagonale der Zwillingsgrenze entspricht, oft auch zeigen sie hexagonalen Umriß, und die Zwillingsgrenze fällt mit einer Diagonale des Sechsecks zusammen, oder es sind zwei sich rechtwinkelig schneidende Grenzen vorhanden, entsprechend dem Umstande, daß je eine Fläche (130) auf einer solchen (110) hier fast genau senkrecht steht. Stellt man den Versuch mit einer heiß gesättigten Lösung von Kaliumchromat an, so bemerkt man neben den einfachen Kristallen höchstens nur ganz vereinzelt einen Zwillingskristall, auch bei Ammoniumsulfat erhält man so nur einzelne Zwillinge oder Drillinge. Vielleicht eignet sich Kaliumsulfat zu diesem Versuche besser, weil seine Löslichkeit in Wasser bedeutend kleiner ist als diejenige der beiden anderen Salze.

Auch noch auf andere Weise läßt sich bei Kaliumsulfat zeigen, daß eine beschleunigte Ausscheidung aus der Lösung die Zwillingsbildung wesentlich begünstigt. Bringt man nebeneinander auf ein Objektglas einen Tropfen von kalter konzentrierter Lösung des Salzes und einen Tropfen Weingeist und verbindet darauf beide durch einen kurzen Baumwollfaden, so scheidet sich, während der Weingeist sich mit der Lösung mischt, sofort eine Menge kleiner Kristalle aus, und zwar neben einfachen sehr viele äußerst mannigfaltig gestaltete Zwillinge, darunter solche, welche nach der Basis tafelförmig sind und im polarisierten Lichte ihre Zusammensetzung aufs schönste erkennen lassen. Viel weniger deutlich ist auch hier wieder die Zwillingsbildung bei Anwendung einer konzentrierten Lösung von Kaliumchromat 1).

Deutliche und mannigfach gestaltete Zwillinge und Drillinge von Kaliumsulfat erhält man endlich auch beim Verdunsten der kalten, gesättigten oder konzentrierten, mit etwas Leimlösung versetzten Lösung. Neben pyramidal gestalteten, wahrscheinlich komplexen Kristallen bemerkt man Durchkreuzungsdrillinge, welche auch optisch ihre Natur als solche bestimmt verraten. Gleichzeitig aber erscheinen sechsseitige Prismen mit

<sup>1)</sup> Auch P. Gaubert gelangte durch die von ihm angestellten Versuche zu dem Resultate, daß rasche Kristallisation in unruhiger Lösung die Bildung von Zwillingen begünstige.

Basis oder auf der Basis liegende sechsseitige Tafeln, welche sich bei der optischen Prüfung zum Teil wie optisch einachsige Kristalle verhalten bzw. bei Einschaltung des empfindlichen Gipsblättchens von oben gesehen keine Doppelbrechung erkennen lassen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß hier die Zwillingsverwachsung eine so innige ist, daß die verschieden orientierten Individuen sich gleichsam durchdringen, wodurch dann der ganze Komplex das Verhalten eines einfachen, optisch einachsigen Kristalls annimmt.

Wir kommen hiermit zu der von Tschermak als Mimesie bezeichneten Erscheinung, bei welcher Kristalle von an sich geringerer Symmetrie durch ihre Winkel und einen komplizierten zwillingsgemäßen Aufbau aus mehreren Individuen eine höhere Symmetrie nachahmen (daher der Name). Schon im zweiten Abschnitt war von Kristallen die Rede, welche nach ihren Winkeln und nach der Entwickelung ihrer Flächen einem höher symmetrischen System nahe stehen und deshalb als pseudosymmetrische bezeichnet werden. Auch bei solchen Kristallen kommt oft eine Zwillingsbildung vor, welche die Annäherung an die höhere Symmetrie noch verstärkt. Hierhin gehören auch die zu obigen Versuchen benutzten isomorphen Salze des Kaliums bzw. Ammoniums.

Als mimetische Kristalle bezeichnet man aber speziell solche, bei welchen die schon in den Winkeln der Einzelindividuen ausgeprägte Annäherung an die höhere Symmetrie regelmäßig mit einer Zwillingsbildung von gleicher Tendenz verbunden ist, und zwar ist diese Zwillingsbildung gewöhnlich eine wiederholte (polysynthetische), bei welcher zudem die verbundenen Individuen oft in äußerst zahlreichen und dünnen (bis submikroskopischen) Platten oder Lamellen miteinander abwechseln. Die so aus äußerst feinen Lamellen oder Teilen zusammengesetzten, gleichsam verwebten Kristalle können dabei auch in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im optischen Verhalten jenem höher symmetrischen System entsprechen. Immer aber sind auch diese polysynthetischen, manchmal anscheinend homogenen Kristalle in Wirklichkeit noch dem weniger symmetrischen System zuzurechnen, da ein faktischer Übergang in ein anderes System eine Dimorphie der betreffenden Substanz bedingen und eine entsprechende sprungweise Änderung der physikalischen Eigenschaften, z. B. des spezifischen Gewichtes, erfordern würde.

Die Frage, ob gewisse, schon im vorigen Abschnitt besprochene Kristalle, welche wie die des Senarmontits (S. 97) gleichfalls optisch einen Zerfall in mehrere zueinander symmetrisch orientierte Teile erkennen lassen und dabei eine höher symmetrische Form aufweisen, als diesem optischen Verhalten entspricht, als mimetische zu bezeichnen seien, kann verschieden beantwortet werden, je nachdem man dieselben als optisch normal oder anomal betrachtet. Nach der Mallardschen Theorie (S. 99) müßten allerdings alle optisch anomalen Kristalle, sofern deren optisches Verhalten nicht offenbar auf andere äußere Ursachen (Druck usw.) zurückzuführen ist, zu den mimetischen gerechnet werden.

Ein besonders gutes Beispiel von Mimesie liefert der trikline Mikroklin, KAlSi, O. Derselbe nähert sich schon durch seine fast rechtwinkelige Kante (001): (010) dem monoklinen System. Hierzu kommt der Aufbau seiner Kristalle aus meist äußerst dünnen, nach zwei Zwillingsgesetzen verbundenen Lamellen, ja, es zeigen diese Kristalle bei der mikroskopischen Betrachtung im polarisierten Lichte Stellen, welche infolge der submikroskopischen Feinheit jener Lamellen homogen erscheinen und in ihrem optischen Verhalten, z. B. in der Lage der Auslöschungsrichtungen auf der Basis (001), vollkommen dem monoklinen System entsprechen. Und da man im Orthoklas ein monoklines Mineral von gleicher chemischer Zusammensetzung kennt, wie sie der Mikroklin besitzt, welches auch hinsichtlich seiner Winkel, im Habitus der Kristalle und im spezifischen Gewichte mit jenen überaus komplizierten Zwillingskristallen übereinstimmt, dessen optische Eigenschaften sich endlich aus denjenigen des Mikroklins für den Fall der innigsten Zwillingsverwachsung theoretisch herleiten lassen, so fassen manche Mineralogen (Mallard, Becke, Hintze, v. Groth u. a.) beide als identisch auf und betrachten den Orthoklas nur als die aufs vollkommenste verzwillingte Varietät oder Form des triklinen Mikroklins. Eine weitere Stütze findet diese Ansicht in der schon 1884 von Förstner beobachteten Tatsache, daß gewisse trikline Feldspate, die natronreichen, nach der allgemeinen Formel (Na, K) AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zusammengesetzten sogenannten Mikroklin-Albite, sich beim Erhitzen in eine monokline

Form (welcher die trikline von vornherein geometrisch sehr nahe stand) verwandeln. "Platten nach (001) des Mikroklin-Albits, welche bei gewöhnlicher Temperatur eine deutliche Zwillingsstreifung durch feine, nach dem Albitgesetz geordnete Lamellen aufweisen, lassen beim Erwärmen mittels einer kleinen Gebläseflamme entweder schon bei relativ niedriger Temperatur (860 bis 1150) oder bei entsprechender Steigerung derselben ein plötzliches oder allmähliches Verschwinden der Zwillingsstreifung wahrnehmen, mit welcher gleichzeitig die vorhandene Auslöschungsschiefe gegen die Kante (001): (010) verschwindet, um gewöhnlich nach kaum wahrnehmbarem Übergange der einheitlichen Auslöschung mit monosymmetrischer Orientierung der Schwingungsrichtungen Platz zu machen. Dieser Zustand erhält sich nur während des Erhitzens über eine gewisse Temperatur hinaus, kann aber beliebig oft hervorgerufen werden. Beim Abkühlen der Platte tritt der frühere Elastizitätszustand sehr bald und gewöhnlich, im Falle nicht gewisse Temperaturen überschritten waren, auch unter Beibehaltung der ursprünglichen Lamellengruppierung wieder ein."

Ähnliche Erscheinungen beobachtete in neuester B. Goßner 1) an den Doppelsalzen  $K_3$  Na  $(SO_4)_2$  und  $K_3$  Na  $(CrO_4)_2$ . Dieselben werden aus gemischten Lösungen der einfachen Kaliumund Natriumsalze erhalten und kristallisieren wahrscheinlich monoklin, doch mit großer Annäherung an das rhombische System und an die Winkel der Salze K2 SO4 und K2 CrO4. Dabei weisen die Kristalle stets hexagonalen Habitus auf. Optisch zeigen sie einen komplizierten Aufbau aus Zwillingsindividuen; im einfachsten Falle besteht eine sechsseitige Platte nach der Basis aus drei Sektorenpaaren, wobei die Grenzen der Sektoren den Diagonalen des Hexagons entsprechen. Diese Kristalle sind also optisch zweiachsig, die erste Mittellinie ist fast parallel der Vertikalachse, doch ist ein ungestörtes Achsenbild nie zu beobachten. Andererseits entstehen, namentlich aus wärmerer Lösung, chemisch gleich zusammengesetzte, optisch einachsige Kristalle von pyramidalem oder rhomboedrischem Habitus. Beim Chromat sind alle möglichen Zwischenstufen zwischen zweiachsigen pseudohexagonalen Drillingen und anscheinend wirklich hexagonalen

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 39, 155.

"Erwärmt man einen Chromatkristall, der Kristallen zu finden. aus Zwillingssektoren besteht und möglichst wenig Zwillingslamellen zeigt, und beobachtet ihn durch die Basis im polarisierten Lichte, so treten mit steigender Temperatur immer mehr Lamellen auf, die in jeder Stellung dunkel bleiben. Die Veränderung geht nur in den einzelnen Sektoren vor sich; das Zwillingsgesetz, nach dem die Sektoren verbunden sind, bleibt hierbei unberührt. Die Sektoren werden immer ähnlicher, bis schließlich im parallelen polarisierten Lichte das ganze Gesichtsfeld dunkel erscheint; im konvergenten Lichte ist ein einachsiges positives Bild zu beobachten. Die Sulfatkristalle verhalten sich ganz ebenso. Beim Abkühlen tritt der umgekehrte Prozeß nicht ein (also abweichend vom Mikroklin-Albit). In beiden Fällen erweist sich der Übergang optisch als ein kontinuierlicher. Die Kristalle bleiben dabei vollkommen klar und durchsichtig." Daß aber der Anfangsund Endzustand wirklich physikalisch identisch ist, daß also nur zwei verschiedene "Formen", nicht aber verschiedene Modifikationen desselben Körpers vorliegen, also nicht von Dimorphie gesprochen werden kann, ergibt sich daraus, daß nach den Beobachtungen von Goßner das spezifische Gewicht der Kristalle vor und nach der beschriebenen Umwandlung dasselbe ist, wie auch das spezifische Gewicht beider Formen desselben Doppelsalzes so. wie sie direkt aus den Lösungen auskristallisierten, keine Verschiedenheit erkennen läßt.

Wesentlich anders als die eben besprochenen verhalten sich mehrere mimetische oder pseudosymmetrische Kristalle, indem bei ihnen zwar auch beim Erhitzen die Zahl der Zwillingslamellen mehr und mehr zunimmt, dann aber bei einer ganz bestimmten Temperatur und plötzlich ein Übergang in eine neue, durch die polysynthetische Zwillingsverwachsung gleichsam erstrebte Modifikation von wirklich höherer Symmetrie stattfindet. Eine solche Umwandlung entdeckte E. Mallard (1882) zuerst am mimetischen Boracit und dem pseudosymmetrischen Kaliumsulfat,  $K_2 SO_4$ . Er bestimmte die Umwandlungstemperatur für Boracit zu  $265^\circ$ , für  $K_2 SO_4$  zu  $650^\circ$  und fand in Gemeinschaft mit Le Châtelier, daß bei ersterem mit der Umwandlung eine Wärmeabsorption von 4,77 Kalorien verbunden ist. Zugleich findet dabei eine deutliche Kontraktion statt. Der Boracit, welcher sich trotz seiner regulär-tetraedrischen Formen unterhalb jener

Temperatur bei optischer Prüfung als aus rhombischen Teilindividuen zusammengesetzt erweist, geht bei 265° plötzlich in einen optisch isotropen, in Wirklichkeit regulären Körper über. Das Kaliumsulfat tritt bei 650° aus dem rhombischen System in das schon vorher durch den Habitus seiner Zwillingskristalle angedeutete optisch einachsige hexagonale System ein. Sinkt die Temperatur unter jene Grenzen, so wird der Boracit und entsprechend das Kaliumsulfat wieder optisch zweiachsig. Daß der an eine ganz bestimmte Temperatur geknüpfte Übergang beim Boracit nachweislich mit einer Wärmebindung und einer Erhöhung des spezifischen Gewichtes verbunden ist, beweist für das genannte Mineral, daß hierbei in der Tat eine ganz neue Modifikation entsteht, daß also wirkliche Dimorphie vorliegt. Für das Kaliumsulfat ergibt sich derselbe Schluß aus gewissen optischen Erscheinungen (vgl. Abschnitt VI, Polymorphie).

Später lehrte C. Klein im Leucit ein weiteres Beispiel eines mimetischen (wahrscheinlich rhombischen) Körpers mit polysynthetischer Zwillingsverwachsung kennen, welcher beim Erhitzen (hier auf etwa 5600) plötzlich in die höher symmetrische (reguläre) Modifikation übergeht. H. Rosenbusch machte die interessante Beobachtung, daß die auf den scheinbaren Ikositetraederflächen {211} des genannten, bei gewöhnlicher Temperatur pseudoregulären Minerals auftretenden, der regulären Symmetrie widersprechenden Zwillingslamellen und Knickungen bei Erreichung jener Übergangstemperatur (also beim Eintritt ins reguläre System) plötzlich verschwinden. Die betreffenden Flächen sind dann glatt und einheitlich geworden. 560° stellt sich wieder der frühere Zustand ein. Endlich zeigte Klein (1883), daß eine basische Platte des rhombischen Aragonits, welchen man nach seinen Winkeln und der Zwillingsbildung, ähnlich wie Kaliumsulfat, als pseudohexagonal auffassen kann, beim Erhitzen optisch einachsig (negativ) wird, wobei eine Umwandlung in den mit Aragonit gleich zusammengesetzten ditrigonal-skalenoedrischen (rhomboedrisch-hemiedrischen) Calcit stattgefunden hat. O. Mügge (1901) hat diese Beobachtung bestätigt und die Erscheinung weiter verfolgt; er fand, daß dem Übergange in Calcit eine starke Bildung bzw. Vermehrung von Zwillingslamellen nach (110) vorausgeht, so daß also auch hier die zunehmende Zwillingsbildung gleichsam den Anfang

der Umlagerung in die höher symmetrische Modifikation darstellt. Der Winkel der optischen Achsen des Aragonits wird dabei, jedenfalls infolge submikroskopischer Zwillingsverwachsung, allmählich (scheinbar) kleiner, indem sich die physikalischen Eigenschaften des aus feinsten Lamellen verschiedener Stellung aufgebauten Kristalls mehr und mehr denjenigen eines hexagonalen Kristalls nähern. Der wirkliche Übergang in Calcit, verbunden mit einer entsprechenden Verringerung des spezifischen Gewichtes (Aragonit = 2,94, Calcit = 2,71), findet bei etwa 430° statt.

## Fünfter Abschnitt.

## Flächenentwickelung und Wachstum der Kristalle.

Wie im ersten Abschnitt dargelegt wurde, folgen die Flächen eines Kristalles dem Gesetze der rationalen Achsenschnitte bzw. Indizes, welches an sich noch eine unendliche Mannigfaltigkeit der Formen zuließe, wenn nicht durch die Erfahrung im allgemeinen eine Beschränkung auf einfache Indizes erwiesen wäre. Allein einmal ist der Begriff der einfachen Zahlen ein relativer, nicht streng zu definierender, und andererseits lehrt die Erfahrung weiter, daß manchmal Formen mit komplizierteren Indizes in bezug auf die Häufigkeit ihres Auftretens solche mit einfacherem Symbol übertreffen. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß die Wahl der Achsen eine solche sei, welche für die häufigsten Formen zu einfachen Symbolen führt.

Das Bestimmende für das Auftreten mancher Flächen ist aber in ihrer Beziehung zu gewissen Zonen zu suchen, indem durch die Ausbildung bestimmter Kanten gewissermaßen die dieselben abstumpfenden, also in den betreffenden Zonen liegenden Flächen induziert werden. Es erscheint daher am zweckmäßigsten, beim Studium der an einem Kristall erscheinenden Formen zunächst von den Hauptzonen desselben, die sich durch ihre regelmäßig vorhandene und besonders reiche Entwickelung als solche zu erkennen geben, auszugehen und die in denselben auftretenden Flächen möglichst vollständig zu ermitteln. Es wird dann voraussichtlich möglich sein, Beziehungen zwischen den Symbolen dieser Flächen zu erkennen und so die Einschränkungen aufzufinden, welche das Gesetz der rationalen Indizes in bezug auf

die in der Natur stattfindende Auswahl unter den überhaupt denkbaren Fällen erleidet. Weitere Gesetzmäßigkeiten können dann eventuell bei einer zusammenfassenden Betrachtung der in den einzelnen Zonen gefundenen Verhältnisse erkannt werden. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß solche Untersuchungen, welche einen tieferen Einblick in die Mannigfaltigkeit und eine Übersicht über den fast verwirrenden Reichtum der Kristallformen zu verschaffen versprechen, für den Kristallographen einen besonderen Reiz haben.

Schon im Jahre 1874 zeigte Gustav Junghann in einer damals leider unbeachtet gebliebenen Abhandlung 1) wohl zum erstenmal, daß man die innerhalb einer Zone auftretenden Flächen im allgemeinen nach einem einfachen Gesetze in folgender Weise ableiten könne. Man geht von zwei Flächen, welche Junghann als Kernflächen bezeichnete, aus und erhält durch Addition der gleichstelligen Indizes beider das Symbol einer dritten, welche die Kante der ersteren abstumpft, hierauf durch weitere Addition der nun benachbarten Indizes das Symbol einer vierten und fünften Fläche usf. Diese Art der Ableitung neuer Flächen aus den gegebenen wurde später von V. Goldschmidt als das Gesetz der Komplikation bezeichnet. Es seien hier einige Sätze der zitierten Abhandlung Junghanns angeführt: "Wenn wir im tesseralen (d. i. regulären) System der Zone zweier bzw. von vier Hexaederflächen (100) (010) (100) (010) die Flächen einreihen, durch welche die Kanten der Zone gerade abgestumpft werden, also die in der Zone liegenden Dodekaederflächen, so erhalten wir die Zone

$$(100)$$
  $(110)$   $(010)$   $(\overline{1}10)$   $(\overline{1}00)$   $(\overline{1}\overline{1}0)$   $(0\overline{1}0)$ ,

an welcher bemerkenswert ist, daß das Symbol jedes Gliedes durch Addition der gleichstelligen Indizes der beiden benachbarten Symbole erhalten wird. Die geraden Abstumpfungen der Kanten dieser vervollständigten Zone sind kristallonomisch nicht möglich, denn die gerade Abstumpfung von (100):(110) würde das Symbol  $(\sqrt{2}+1.1.0)$ , die gerade Abstumpfung von (110):(010) das Symbol  $(1.\sqrt{2}+1.0)$  usw. haben, was dem kristallographischen Grundgesetze widerspricht,

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. d. Phys. 151, 68.

daß die Parameter jeder Fläche zu den Grundparametern des Kristalles in rationalen Verhältnissen stehen, die Indizes der Symbole also immer ganze Zahlen sein müssen. Die den geraden Abstumpfungen nächsten kristallonomisch möglichen Abstumpfungen sind die Tetrakishexaederflächen (210), (120), (120) usw., durch deren Einschaltung in die obige Zone sich die folgende Reihe ergibt:

worin wir wieder bemerken, daß die Symbole der neu eingeschalteten (mit III überschriebenen) Flächen sich durch Addition der gleichstelligen Indizes der beiden benachbarten Flächen I und II ergeben. Diese Zonenentwickelung durch fortgesetzte Addition der gleichstelligen Indizes zweier Flächensymbole ist auf alle Zonen aller trimetrischen Kristallsysteme anwendbar. Sind (µvo).  $(\mu'\nu'\varrho')$  die Symbole zweier Flächen A, B, so bildet die Fläche  $(\mu + \mu', \nu + \nu', \varrho + \varrho') = C$  die erste kristallonomische Abstumpfung ihrer Kante, und die Zone ACB ist die erste aus der Zone AB abgeleitete Zone. Die kristallonomischen Abstumpfungen der Zone ACB, nämlich die Flächen  $(2 \mu + \mu', 2 \nu + \nu', 2 \rho + \rho')$ = D und  $(\mu + 2\mu', \nu + 2\nu', \rho + 2\rho') = E$  bilden die zweiten Abstumpfungen der Zone AB, durch welche diese in der Folge ADCEB vervollständigt wird. Die in gleicher Weise zu bestimmenden ersten Abstumpfungen der Kanton AD, DC, CE, EB sind die dritten Abstumpfungen von AB usw." Die Tatsache, daß die Kante zweier Flächen  $(\mu \nu \rho)$ ,  $(\mu' \nu' \rho')$  durch die Fläche  $(\mu + \mu', \nu + \nu', \rho + \rho')$  kristallonomisch abgestumpft wird, wurde von Junghann auf mathematischem Wege gefunden. Indem er die am Anorthit auftretenden Flächen speziell untersuchte, fand er, daß die Zonen desselben im allgemeinen nicht über die zweiten Abstumpfungen der Kernflächen der betreffenden Zone hinausgehen. Dritte, vierte usw. Abstumpfungen kommen nur vereinzelt oder paarweise da vor, wo die Zonen von anderen Zonen geschnitten werden, in denen dieselben Flächen dann Abstumpfungen geringerer Ordnung sind.

In neuerer Zeit war es nun zunächst und ganz besonders V. (foldschmidt 1), welcher diese Untersuchungen aufnahm und

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kr. allogr. 25, 1.

Dabei geht er von der Betrachtung seiner die weiterführte. Flächenverteilung anschaulich darstellenden gnomonischen Projektionsbilder (vgl. Abschnitt I) aus. In denselben sind die Punkte in einer Zonenlinie nicht gleichmäßig verteilt, sondern man bemerkt, daß sie sich in manchen Teilen der Linie zusammendrängen. in anderen hingegen spärlich sind, und daß die Art der Punktverteilung von gewissen Punkten zu gewissen anderen sich ändert. Man erkennt solche markante Punkte, welche Goldschmidt als Knotenpunkte bezeichnet, besonders daran, daß wichtige Zonenlinien sich in ihnen schneiden oder von ihnen ausstrahlen, sowie daran, daß sie von einem punktfreien Hofe umgeben sind. Dies gilt namentlich von den sogenannten Hauptknoten, den Projektionspunkten besonders wichtiger Flächen. Durch die Knotenpunkte wird die ganze Zone in Zonenstücke zerlegt, in welchen die Verteilung der einzelnen Flächen bzw. Punkte einem ganz bestimmten Gesetze folgt. Diese Zerlegung einer Zone in Zonenstücke bildet das wesentlichste neue Moment in der Goldschmidtschen Betrachtung. Das Gesetz aber, welchem nach dem genannten Forscher ganz allgemein die Verteilung der Flächen in den einzelnen "freien Zonenstücken" folgt, ist das der Komplikation. Doch sind die Indizes bzw. Zahlen der Goldschmidtschen Symbole in einem Zonenstück mit denen in einem anderen nicht unmittelbar vergleichbar. Sie werden dies aber. wenn man in jedem der zu vergleichenden Zonenstücke die Symbole der einzelnen Flächen so umformt, daß für den einen Endknoten die Zahl p (oder q) des Goldschmidtschen Symbols = 0, für den anderen = ∞ wird. Ein Beispiel möge dies erläutern. Wir wählen hierzu aus der ganzen Zone (100): (001) (nach Goldschmidt  $\infty$  0:0) etwa das Zonenstück (102):(103) (bzw.  $\frac{1}{9}0:\frac{1}{8}0$ ) mit folgenden Flächen aus:

$$\begin{array}{ccccc} (102) & (307) & (205) & (308) & (103) \\ & \frac{1}{2} \, 0 & \frac{3}{7} \, 0 & \frac{2}{5} \, 0 & \frac{3}{8} \, 0 & \frac{1}{3} \, 0 \\ \text{wobei } p = \frac{1}{2} & \frac{3}{7} & \frac{2}{5} & \frac{3}{8} & \frac{1}{3} \end{array}$$

Man wandelt nun (h0l) der ersten Reihe um in (h'0l') nach den Formeln: h' = l - 2h und l' = 3h - l, wobei man erhält:

Die Goldschmidtschen Symbole gehen, nach der Formel:  $p'=rac{1-2\,p}{3\,p-1}$  umgewandelt, in entsprechender Weise über in:

$$0 \quad \frac{1}{2} 0 \quad 10 \quad 20 \quad \infty,$$
 wobei  $p' = 0 \quad \frac{1}{2} \quad 1 \quad 2 \quad \infty.$ 

In ganz ähnlicher Weise formt man die Symbole in den anderen freien Stücken der ganzen Zone um, worauf ein Vergleich derselben für den Fall der normalen Entwickelung zeigt, daß innerhalb der einzelnen Stücke dieselben Zahlen bzw. solche, welche durch weitere Komplikation aus den einfacheren sich ableiten, auftreten. In dem obigen Beispiele findet eine zweifache Komplikation statt. Die erste liefert zwischen den Endknoten (001) und (100) durch Addition der gleichstelligen Indizes (0+1.0+0.1+0)=(101), nach Goldschmidt p'=1; die zweite Komplikation ergibt zwischen (001) und (101), sowie zwischen (101) und (100), ebenso (102) und (201) bzw. nach Goldschmidt  $\frac{1}{2}$  und 2.

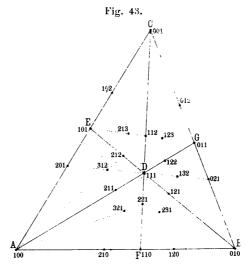
Die aufeinander folgenden, nach dem Gesetz der Komplikation sich entwickelnden Reihen werden als Normalreihen bezeichnet. Man erhält nun folgende Werte für p in den einzelnen Reihen:

Normalreihe 0: 0  $\infty$ , I: 0 1  $\infty$ , II: 0  $\frac{1}{2}$  1 2  $\infty$ , III: 0  $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{2}{3}$  1  $\frac{3}{2}$  2 3  $\infty$ , IV: 0  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{5}$   $\frac{1}{9}$   $\frac{3}{5}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{3}{4}$  1  $\frac{4}{3}$   $\frac{3}{9}$   $\frac{5}{3}$  2  $\frac{5}{2}$  3 4  $\infty$ 

Die Reihe I ist die weitaus häufigste. Mit dem höheren Grade der Komplikation nimmt die Häufigkeit einer Reihe ab. Größere, ganz normale und dabei reich entwickelte Zonenstücke sind selten. Meist treten Beeinflussungen einzelner Punkte ein, besonders Verstärkung durch Einschneiden anderer Zonen, wodurch sich daselbst die Flächen häufen und die Reihe abnormal wird. Eine ganz ungestörte Reihe IV wird schon nicht mehr gefunden. Die Wahrscheinlichkeit und damit die Häufigkeit einer Fläche ist um so größer, je näher die entsprechende Zahl p in der Entwickelung dem Anfange steht, d. h. je niedriger der Grad der Komplikation

ist, bei welchem sie sich einstellt. Doch wird diese Regel modifiziert durch die oft ungleiche relative Intensität der Endknoten. Die Erfahrung lehrt, daß in der freien Zone die Punkte sich gegen den stärkeren Endknoten zusammendrängen, dort also auch eher Flächen mit komplizierterem Symbol erscheinen.

Aus einer Zusammenstellung der Entwickelung von 21 Zonen bei 20 verschiedenen Mineralien verschiedener Systeme folgert Goldschmidt: "Die Normalreihen sind für alle Systeme gleich." Doch ist, wie weiter unten dargelegt werden soll, nicht zu verkennen, daß durch die von dem genannten Forscher abgeleiteten

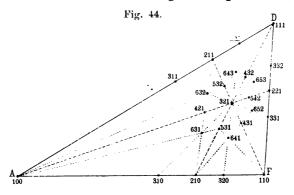


Regeln die Gesetze, welche die Aufeinanderfolge der Flächen in einer Zone bestimmen, noch nicht erschöpfend wiedergegeben sind.

E. v. Fedorow<sup>1</sup>) leitete die im Zonenverbande stehenden Flächen in folgender Weise ab. Er geht von der gnomonischen Projektion der Grundflächen (100), (010), (001) und (111) aus. deren Projektionspunkte in Fig. 43 mit A, B, C, D bezeichnet sind. Das Dreieck ABC stellt also den vorderen, oberen, rechten Oktanten dar. Durch Ziehen der Linien AD, BD und CD und Verlängern derselben erhält man dann die Punkte G für (011),

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 32, 446.

E für (101) und F für (110). Hierdurch wird zugleich das Dreiecke ABC in sechs kleinere Dreiecke geteilt. Auf diese Dreiecke kann man die analoge Operation anwenden, infolgedessen jedes derselben wieder in sechs noch kleinere Dreiecke zerfällt. Zu dem Zwecke zieht man EF, FG und GE, wodurch man die Punkte für (211), (121) und (112) erhält. Mit diesen Punkten verbindet man A, B und C (die betreffenden Verbindungslinien sind in Fig. 43 immer nur innerhalb der einzelnen Dreiecke ADF, BDF usw. gezogen, um die Figur möglichst einfach zu halten) und zieht endlich von D aus Linien durch die so entstandenen Schnittpunkte (321), (231), (132), (123), (213) und (312). Die Teilung der so erhaltenen kleinen Dreiecke in noch kleinere, wie sie für ADF in Fig. 44 ausgeführt ist, führt



wiederum zu neuen Formen, deren Symbole natürlich immer höhere Indizes aufweisen. Man kann sich diese Operation beliebig oft wiederholt denken, und jedesmal sind die dadurch bestimmten zahlreichen neuen Flächen mit den früheren zonal verbunden. Zur ersten Periode dieser Formenentwickelung gehören nach obiger Konstruktion z.B. im Dreieck ADF (Fig. 44): (100), (110), (111), zur zweiten: (210), (211), (221), (321), zur dritten schon 18 Flächen, darunter (310), (311), (331), (421), (532), (641). v. Fedorow 1) prüfte auch an einer Zusammenstellung der an 101 regulär kristallisierenden Mineralien im ganzen auftretenden Formen die Häufigkeit der Formen der ein-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 35, 25.

zelnen Perioden. An diesen Mineralien wurde {100} 87 mal, {110} 67 mal und {111} 89 mal gefunden. Läßt man diejenigen 33 Mineralien, an deren Kristallen überhaupt nicht mehr als zwei Formen konstatiert wurden, als zur weiteren Vergleichung nicht geeignet unberücksichtigt, so findet man, daß {210} unter 68 an 33, {211} an 41, {221} an 25 und {321} an 17 erscheint. Von den Formen der dritten Periode wurde beobachtet {310} 5 mal, {311} 6 mal, {331} 6 mal, {421} 3 mal, {532} 1 mal, {641} keinmal. Die Häufigkeit der Formen nimmt also mit steigender Periode rasch ab. Nach v. Fedorow kann man noch sagen, daß, wenn die Anzahl der an einem regulären Mineral beobachteten Formen nicht unter 25 beträgt - was allerdings nur bei sechs der von dem genannten Forscher in Betracht gezogenen Mineralien gilt -, nicht nur die Formen erster Periode, sondern auch die der zweiten Periode fast sicher zum Vorschein kommen und gern noch die Formen dritter Periode hinzutreten; bei den Formen zweiter und dritter Periode prägt sich jedoch scharf die Tendenz des bevorzugten Erscheinens einiger Formen vor den anderen aus.

Verfolgt man nun in obigen Figuren die auf einer Seite des ursprünglichen Dreiecks ABC stehenden Symbole der ersten oder mehrerer aufeinander folgender Perioden, so findet man, daß dieselben den Goldschmidtschen Normalreihen entsprechen; z. B. auf Seite AB:

```
Normalreihe I: (100) (110) (010)

" II: (100) (210) (110) (120) (010)

" III: (100) (310) (210) (320) (110) (230) (120)

(130) (010)

(nach Fig. 44 vervollständigt).
```

Aber auch irgend eine Dreiecksseite höherer Periode für sich bildet eine solche Normalreihe, wie sich bei der Umformung der Symbole ergibt. So geht z. B. die Reihe (100) (310) (210) (Fig. 44) nach der Formel (h'k'0) = (h-2k.k.0) über in (100) (110) (010), sowie (100) (421) (321) nach der Formel (h'k'l') = (h-k-l.k-l.k-2l) in dieselbe Normalreihe I. Was Goldschmidt als freies Zonenstück bezeichnet, wird also hier durch eine Seite eines Dreiecks irgendwelcher Periode dargestellt.

v. Fedorow bedient sich besonderer "zonaler", in Buchstaben geschriebener Symbole, welche für eine Form nicht die Indizes, sondern die Herleitung auf obigem Wege und damit den Grad der Periode angeben, welcher die betreffende Form angehört. Von Wichtigkeit ist dabei folgender Satz. Sind p, q und r die nach abnehmender Größe geordneten Indizes einer Form von unbekannter Periode der zonalen Entwickelung, so sind p - q, q - r, r die Indizes einer Form der nächst niedrigeren Periode;  $\{10.5.2\}$  z. B. gibt  $\{10-5.5-2.2\} = \{532\}$ . Man kann also auf diese Weise, indem man zu einem Symbol bekannter Ordnung gelangt, auch den Grad des ersten Symbols bestimmen; eventuell wiederholt man die Ableitung, bis das erhaltene Symbol ein solches bekannter Ordnung ist. Indem v. Fedorow von dem von ihm aufgestellten Gesetze, betreffend Pseudosymmetrie der Kristalle (S. 70), ausgeht und die zonale Entwickelung der Formen auf alle Kristallsysteme anwendet, gelangt er hinsichtlich der Aufstellung bzw. Achsenwahl der Kristalle zu folgendem Grundsatz: "Die einfachere Aufstellung eines Kristallflächenkomplexes (unter mehreren) ist diejenige, durch welche die sichergestellten Formen als solche niederer Periode erscheinen; unter Erhaltung derselben höchsten Periode ist als einfachere diejenige Aufstellung anzuerkennen, welche alle beobachteten Formen auf eine möglichst geringe Anzahl zonaler Symbole höherer Ordnung redu-Doch ist zu beachten, daß hierbei Flächen verschiedener Art, wenn auch von analoger Ableitung, gleichsam zu einer höheren Einheit zusammengefaßt werden. Auf die Art, wie v. Fedorow dann seine Ansichten hinsichtlich der richtigen Aufstellung der Kristalle weiter entwickelt und davon Anwendung macht, kann hier nicht spezieller eingegangen werden; es sei dieserhalb auf seine bezüglichen Abhandlungen in der Zeitschrift für Kristallographie verwiesen.

Eingehende Beobachtungen über die Entwickelung der Kristallformen in flächenreichen Zonen stellte auch der Verfasser 1) an. Während Goldschmidt und v. Fedorow die einzelnen Formen, welche an verschiedenen Mineralien auftreten, in Betracht zogen, um daraus Gesetze abzuleiten, die gleichsam für

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Zeitschr. f. Kristallogr. 38, 628; Zentralbl. f. Mineralogie usw. 1903, S. 665.

einen idealen Kristall gelten, suchte der Verfasser Regelmäßigkeiten zu finden auf Grund eines Beobachtungsmaterials, welches in folgender Weise gesammelt wurde.

- 1. Jedes einzelne Mineral wird für sich betrachtet.
- 2. Die Häufigkeit der Formen einer Zone wird durch die Beobachtung dieser Formen an den einzelnen gemessenen Kristallen desselben Minerals festgestellt, und zwar möglichst an Kristallen, die unter gleichen Bedingungen entstanden sind.
- 3. Es werden solche Mineralien geprüft, an denen Zonen mit gewöhnlich sehr reicher Flächenentwickelung auftreten, insbesondere solche Zonen, welche keine oder nur relativ unbedeutende Störungen durch andere einschneidende Zonen erfahren.

Eingehend untersucht wurden namentlich die sehr flächenreichen monoklinen Sulfarsenite Jordanit, Dufrénoysit und Baumhauerit, desgleichen Skleroklas und Realgar. Ferner wurden mit Rücksicht auf die dort gewonnenen Ergebnisse geprüft: rhombischer Schwefel, Anatas, Dolomit, Antimonit und Klinohumit.

Es ergab sich, daß in zahlreichen Fällen innerhalb der flächenreichen Zonen zunächst eine Reihe von Formen erscheint, deren Symbole arithmetisch wachsende Indizes enthalten und welche - bei nicht zu kompliziertem Symbol bzw. zu hohen Indizes - mit besonders großer und fast gleicher Häufigkeit auftreten. Zwischen diese Flächen, welche gleichsam das Gerüst der Zone bilden und welche zusammen als primäre Reihe bezeichnet seien, schieben sich dann gewöhnlich Flächen geringerer Häufigkeit ein, deren Symbole aus denjenigen je zweier benachbarter primärer Flächen durch Komplikation erhalten werden. Je nach dem jedesmaligen Grade dieser Komplikation seien dieselben als sekundäre, tertiäre und eventuell quartäre Formen bezeichnet. Dabei nimmt die Häufigkeit der einzelnen Flächen im allgemeinen mit dem steigenden Grade der für ihre Ableitung anzuwendenden Komplikation ab. So erscheint z. B. beim Jordanit folgende Zone, deren an 13 gemessenen Kristallen auftretende Flächen ihrer Häufigkeit nach bestimmt wurden. Die über die Symbole gesetzten Ziffern geben den Rang der einzelnen Flächen (primär, sekundär usw.), die darunter gesetzten die Anzahl der Kristalle an. bei welchen die betreffende Form beobachtet wurde:

Die mit I bezeichneten Flächen besitzen die größte und bis (161) annähernd gleiche Häufigkeit, von (171) an nimmt dieselbe rasch ab. Die sekundären Formen sind von geringerer Häufigkeit. Wenn die einzige tertiäre Form von gleicher Häufigkeit ist, so ist zu beachten, daß bei der geringen Zahl der in diesem Beispiel zur Untersuchung gelangten Kristalle die oben angegebenen Regeln nicht in jedem einzelnen Punkte volle Bestätigung finden können; dazu würde ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial vorliegen müssen (vgl. das folgende Beispiel).

Auch die Prismenzone des Jordanits zeigt eine primäre Reihe größter und nahezu gleicher Häufigkeit: (100) (210) (110) (230) (120) usf. Hier muß man aber, um eine arithmetische Reihe der auf die Achse b bezüglichen Indizes zu erhalten, durch Halbierung der Achse a die Symbole umformen in: (100) (110) (120) (130) (140) usf. Daraus ergeben sich dann entsprechende Änderungen für die anderen Symbole der Zone. Es wurden 16 Kristalle untersucht, wobei. abgesehen von ein paar vizinalen Flächen, zwischen (100) und (1.10.0) gefunden wurde:

Hier bemerkt man namentlich zwischen (120) und (140) eine sehr regelmäßige Entwickelung. Von (160) bis (1.10.0) ebenso wie von (161) ab im ersten Beispiel — findet keine Komplikation mehr statt. Im allgemeinen gilt die Regel, daß insbesondere auf der Strecke der primären Formen größter Häufigkeit

bzw. einfachster Symbole sekundäre, tertiäre und eventuell quartäre Flächen erscheinen, während in größerer Entfernung von jener Strecke und gegen das Ende der Zone bzw. des Zonenstückes hin gewöhnlich nur noch Glieder der primären Reihe auftreten.

Zuweilen unterscheiden sich die arithmetisch wachsenden Indizes in den aufeinander folgenden Symbolen einer primären Reihe durch die Differenz 2. Dies ist z. B. der Fall in der Zone der Protopyramiden beim rhombischen Schwefel und Anatas. Diese beiden Zonen liefern gleichzeitig gute Beispiele der hier besprochenen Flächenentwickelung, wie folgende Reihen der bisher an den beiden Mineralien zwischen (111) und (119) überhaupt aufgefundenen Protopyramiden zeigen:

Schwefel.

Die Häufigkeit der einzelnen Formen stimmt hier, wie die Erfahrung lehrt, gut mit ihrem Range bzw. dem betreffenden Grade der Komplikation überein. Während aber die Komplikation bei den beiden zuerst angeführten Zonen keine Symbole ergibt, die durch Division durch 2 vereinfacht werden können, findet dies hier statt. Dennoch darf man vor der weiteren Komplikation eine solche Vereinfachung (von [224] zu [112] usw.) nicht vornehmen, indem sich gezeigt hat, daß z. B. zwischen (111) und (224) = (112) die wahrscheinlichere bzw. häufigere Form nicht

$$(223) = (1 + 1.1 + 1.1 + 2),$$

sondern

$$(335) = (1 + 2.1 + 2.1 + 4)$$

ist.

In den oben angeführten Reihen geht jedes Symbol fast ausnahmslos durch Komplikation aus den beiden unmittelbar benachbarten Symbolen (bei Schwefel und Anatas in ihrer ungekürzten Form) hervor. Hierdurch wird die weitere Frage angeregt, inwieweit überhaupt für irgend eine flächenreiche Zone bzw. ein Zonenstück eines einzelnen Kristalles das Gesetz der Komplikation gilt, d. h. ob und wie sich das Symbol einer beobachteten Fläche der Zone aus den Symbolen der benachbarten Flächen durch Addition der gleichstelligen Indizes ableiten lasse. Verfasser 1) suchte diese Frage zu beantworten, indem er flächenreiche Zonen von Realgar und Skleroklas durchmaß und sich dabei, um auch sehr schmale Flächen aufzufinden, eines verkleinernden Goniometerfernrohres bediente. Wenngleich es geboten erscheint, das Beobachtungsmaterial bedeutend zu vermehren, um zu einem definitiven Resultate zu gelangen, so darf man doch wohl schon jetzt folgende Regel aufstellen. Die natürliche Reihenfolge der Flächen innerhalb einer frei entwickelten Zone bzw. eines Zonenstückes eines einzelnen Kristalles steht unter dem Gesetze der Komplikation oder strebt doch diesem Gesetze zu; jedes Symbol ist also im allgemeinen durch Addition der gleichstelligen Indizes der beiden benachbarten Symbole ableitbar 2). Manchmal findet man in der Reihe scheinbar fehlende Flächen, wenn auch nur sehr schwach entwickelt, bei sorgfältigster Untersuchung auf. Eine Reihe von Symbolen, welche in dem hier angegebenen Verhältnisse der Komplikation zueinander stehen, kann man als eine kontinuierliche und die betreffende Zone (bzw. das Zonenstück) als eine vollkommene bezeichnen.

Je zwei aufeinander folgende Glieder einer primären Reihe bilden mit allen zwischen ihnen möglichen sekundären, tertiären und quartären Flächen nach entsprechender Umformung der Symbole (s. S. 132) eine Goldschmidtsche Normalreihe. So gibt z. B. das durch (559) ergänzte Zonenstück des Anatas:

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. k. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1904, S. 543.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Hierbei ist es unter Umständen nötig, die bisher üblichen Symbole in ähnlicher Weise umzuformen, wie es oben für die Flächen der Prismenzone des Jordanits geschah; dabei erscheinen die häufigsten Formen als Glieder einer primären Reihe.

nach der Umformung

$$(100)$$
  $(310)$   $(210)$   $(320)$   $(110)$   $(230)$   $(120)$   $(130)$   $(010)$ ,

d. i. die Normalreihe III.

Das Zonenstück des Jordanits:

gibt umgeformt

d. i. die Normalreihe II. Fehlen auch die tertiären Formen, so erhält man die Normalreihe I.

Der Grad der so in einer Zone mit primärer Reihe aufeinander folgenden Normalreihen nimmt nun, wie wir oben sahen, mit wachsenden Indizes der primären Flächen allmählich ab, bis zuletzt nur mehr Symbole solcher primären Flächen aufeinander folgen. Demnach kann man eine derartige flächenreiche und ungestörte Zone als eine Kette von Goldschmidtschen Normalreihen von allmählich abnehmendem Grade der Komplikation bezeichnen.

Eine Erklärung für das von Goldschmidt aufgestellte Gesetz der Flächenentwickelung in einer Zone bzw. einem Zonenstück wie auch für das vom Verfasser beobachtete Auftreten der primären Reihen ergibt sich für gewisse Fälle aus der von C. Viola herrührenden, S. 21 besprochenen Ableitung der Kristallflächen aus den Kohäsionsminima der Kristalle. Innerhalb einer Zone werden gewisse Flächen, entsprechend den kleinsten zur Zonenachse normalen Minima, vorherrschen. Die zwischen denselben liegenden Flächen können aus jenen abgeleitet werden, indem man die benachbarten kleinsten Minima nach dem Kräfteparallelogramm zusammensetzt; die Resultierenden werden wieder mit den ersten Minima kombiniert usf. Die Symbole der neuen Flächen erhält man nach dem Gesetze der Komplikation. Bilden nun z. B. zwei kleinste Minima, wie es häufig der Fall ist, miteinander einen Winkel von genau oder nahe 90°, und sind die beiden Minima genau oder fast gleich groß, so wird die angegebene Operation zu einer Entwickelung der Zone (bzw. Zonenstücke) führen, welche dem Goldschmidtschen Gesetz entspricht. Sind aber die beiden Ausgangsminima sehr verschieden groß, so wird die Entwickelung eine Reihe von wahrscheinlichen Flächen ergeben, welche einer primären Reihe entspricht, während die anderen Flächen zurücktreten oder ganz ausbleiben. C. Viola bezeichnet eine Zone der ersten Art, in welcher zwei Flächenpaare vorherrschen, als eine diharmonische, eine solche der letzteren Art mit einem vorherrschenden Flächenpaar als eine monoharmonische 1).

Sowohl das Gesetz der rationalen Achsenschnitte, wie auch das eben behandelte Gesetz der Komplikation finden eine anschauliche Erklärung in den Vorstellungen, welche man sich im Laufe der Zeit in betreff des molekularen Baues der Kristalle gebildet hat. Da es nicht möglich ist, hier eine eingehendere Darstellung dieser Theorien zu geben, so sollen im folgenden nur die Grundlinien derselben hervorgehoben werden. Schon Delafosse, ein Schüler Hauvs, gestaltete (1843) die bekannte Theorie seines Lehrers über den Bau der Kristalle in der Weise um, daß er die Kristallmoleküle als materielle Punkte ansah, bzw. nur ihre Schwerpunkte in Betracht zog, im übrigen aber gleich Hauy von der fundamentalen Tatsache der Spaltbarkeit vieler Kristalle ausging. Er kam durch eine einfache Betrachtung zu dem Resultate, daß die Moleküle in den Durchschnittspunkten von drei Scharen paralleler und jedesmal voneinander gleich weit abstehender Ebenen liegen, demnach ein räumliches Netz mit parallelepipedischen Maschen, ein sogenanntes Raumgitter, bilden. Die verschiedenen, an einem Kristall nach dem Zonengesetz oder dem Gesetz der rationalen Achsenschnitte möglichen Flächen entsprechen alle sogenannten Netzebenen, d. h. sie gehen immer durch solche Punkte des Raumgitters, welche, in einer Ebene liegend, ein Netz mit nach kongruenten Parallelogrammen angeordneten Molekülen Diese sogenannten Elementarparallelogramme sind bei den zum Raumgitter verschieden gerichteten Flächen von verschiedenem Flächeninhalt; je kleiner der letztere ist, um so dichter liegen die Moleküle auf der betreffenden Fläche zusammen. Da nun die Molekularkräfte, welche bei der Bildung der Kristalle tätig sind, die Oberfläche derselben möglichst zu verkleinern streben, so müssen sich am leichtesten solche Kristallflächen bilden, welche am dich-

<sup>1)</sup> Näheres bei Viola, Grundzüge der Kristallographie, S. 73.

testen mit Molekülen besetzt sind, oder umgekehrt, die an den Kristallen am häufigsten und größten ausgebildeten Flächen werden im allgemeinen solche sein, denen eine relativ große Netzdichtig-Denn diese Flächen sind es, welche als Begrenkeit zukommt. zungselemente eines Kristalles von bestimmtem Volumen demselben die kleinste Oberfläche geben. Und da die am dichtesten mit Molekülen besetzten parallelen Netzebenen am weitesten voneinander abstehen, so werden die Kristalle am ersten nach diesen Spaltbarkeit zeigen. Die späteren Untersuchungen von Frankenheim und insbesondere von Bravais (1850) haben dann gezeigt, daß es nur 14 Hauptarten von solchen Raumgittern geben kann, welche sich nach ihren Symmetrieverhältnissen in 6 (bzw. 7) Abteilungen bringen lassen, die den höchssymmetrischen, d. i. holoedrischen Klassen der 6 (bzw. 7) Kristallsysteme entsprechen. Da aber nur diese höchstsymmetrischen Klassen in jenen Raumgittern ihre Vertreter finden, so sah sich Bravais, um auch die anderen, weniger symmetrischen zu deuten, genötigt, den Molekülen selbst hier schon die geringere Symmetrie dieser Klassen zuzuschreiben, obgleich sie nach einem höher symmetrischen Raumgitter angeordnet sind. Will man diese weitere Hypothese nicht acceptieren, so muß man auf die der Bravaisschen Vorstellung anhaftende Einschränkung verzichten, daß nämlich die einzelnen Kristallbausteine alle parallel gestellt seien. Sohncke ging deshalb von dem Grundsatze aus, daß entsprechend der Homogenität der Kristallsubstanz die Kristallbausteine um jeden einzelnen derselben stets in gleicher Weise angeordnet sind, sah jedoch von der weiteren Annahme ab, daß alle Moleküle einander parallel liegen. Die unter jener Voraussetzung möglichen regelmäßigen Anordnungen oder Strukturformen bezeichnete er als regelmäßige Punktsysteme. Dieselben bestehen im allgemeinen aus mehreren kongruenten, ineinander gestellten Raumgittern; die Bravaisschen einfachen Raumgitter selbst ordnen sich den Punktsystemen als Spezialfälle ein. Auf diese Weise gelang es Sohncke (1876), 65 Arten solcher regelmäßigen Punktsysteme theoretisch herzuleiten, welche ihren Symmetrieverhältnissen nach schon mit 24 von den 32 möglichen Kristallklassen übereinstimmen. Nur bei den 8 übrigen Klassen wäre es nötig, eine Hilfshypothese über die Symmetrie der Kristallbausteine selbst hinzuzufügen.

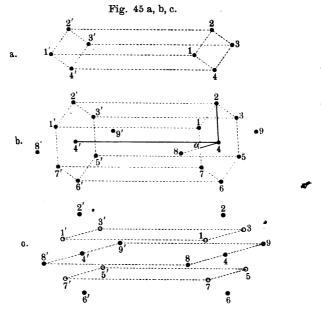
Allein auch dieses suchte Sohncke zu vermeiden, indem er annahm, es könne ein Kristall auch aus zwei oder mehreren ineinander gestellten Punktsystemen von nicht kongruenten. sondern nur spiegelbildlich gleichen oder auch von chemisch ungleichen Molekülen aufgebaut sein 1). Andererseits gründeten v. Fedorow und Schönfließ eine Theorie der Kristallstruktur, welche alle 32 Klassen umfaßt, auf die Annahme, daß ein Kristall im allgemeinen aus zweierlei spiegelbildlich gleichen Bausteinen bestehe und nur in einzelnen Klassen jedesmal nur je eine Art derselben den Kristall zusammensetze. Auch bei Annahme der Sohnckeschen Theorie wird man zu dem Schlusse geführt, daß sich im allgemeinen diejenigen Formen an einem Kristall besonders ausbilden werden, deren Flächendichtigkeit am größten ist, wenngleich im einzelnen Falle auch die bei der Kristallisation herrschenden Verhältnisse - z. B. die Art des Lösungsmittels, aus dem sich der Kristall ausscheidet — einen gewissen größeren oder geringeren Einfluß auf die Art und Ausdehnung der auftretenden Flächen ausüben können (s. S. 149).

Wie schon Bravais und später Mallard gezeigt haben, läßt sich in manchen Fällen aus den vorherrschenden Flächen und der Spaltbarkeit der Kristalle einer Substanz ein wahrscheinliches Raumgitter für dieselben ableiten, bei dessen Annahme die Netzdichtigkeit jener Flächen mit ihrer Häufigkeit und dem Grade ihrer Entwickelung übereinstimmt. Auch durch die eingehende Untersuchung einer flächenreichen Zone und aus der Art der in ihr auftretenden primären Reihe läßt sich (unter Berücksichtigung der Klasse und der allgemeinen Formverhältnisse eines Kristalls) ein Raumgitter herleiten, welches für die einzelnen Flächen jener Zone Elementarparallelogramme ergibt, deren Größe im umgekehrten Verhältnisse zur Häufigkeit der Flächen steht. So entspricht der Entwickelung der Prismenzone des Jordanits (s. oben) ein Raumgitter, dessen Moleküle nach den acht Kombinationsecken des Klinopinakoids (010) mit dem positiven und dem negativen Hemidoma (101) und (101) angeordnet sind. Ein solches Raumgitter ist in Fig. 45 a in einfachster Form dargestellt. Die Punkte 1, 2, 3, 4 und 1', 2', 3', 4'

<sup>1)</sup> In welcher Weise v. Groth in jüngster Zeit diese Auffassung noch erweiterte, wird in Abschnitt VI erläutert werden.

Baumhauer, Entwickelung der Kristallographie.

'liegen je in einer Ebene, parallel zum Klinopinakoid und nach demselben zueinander symmetrisch; die Entfernung 1—3 entspricht der Länge der Achse a, 2—4 derjenigen von c und 1—1' der Länge der Achse b (beim Jordanit ist a:b:c=0.4945:1:0.2655;  $\beta=89^0.26^1/2$ ). Nach Halbierung der Achse a und entsprechender Umformung der Symbole der Prismenzone tritt in letzterer die primäre Reihe hervor, wie schon S. 139 gezeigt wurde. In der etwas erweiterten Fig. 45 b ist das neue

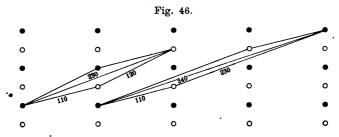


Verhältnis a:b durch die Linien  $4-\alpha$  und 4-4' dargestellt. Der Endpunkt  $\alpha$  der Achse a liegt also hier auf der Linie 1-7, welche der Achse c parallel geht a). Die zur Basis parallelen

<sup>1)</sup> Ein solches Raumgitter stimmt auch am besten mit der pseudohexagonalen Formentwickelung des Jordanits überein. Die Kombination {010} {100} {101} {101} uürde bei demselben der Kombination der hexagonalen Basis mit einem hexagonalen Prisma ähnlich sein; diese Basis entspricht dem Klinopinakoid. In Fig. 45 b entsprechen die Punkte 1, 2, 3, 5, 6, 7 den Ecken der pseudohexagonalen Basis, die Ebenen (1,1', 2,2'), (1,1', 7,7') usw. den Flächen des zugehörigen Prismas.

Netzebenen folgen einander in einem Abstande von fast genau  $^{1}/_{2}c$  (wäre  $\beta=90^{\circ}$ , so würde der Abstand genau  $=^{1}/_{2}c$  sein). In Fig. 45 c sind diese Netzebenen angedeutet und die Punkte der abwechselnden Ebenen durch  $\bullet$  bzw.  $\bigcirc$  bezeichnet.

Um nun die Beziehungen der verschiedenen Prismenflächen hinsichtlich ihrer Netzdichtigkeit zu übersehen, ist es am zweckmäßigsten, die basischen, übereinander liegenden Netzebenen, wie in Fig. 46 (gegen Fig. 45 verkleinert), auf die Ebene der Basis selbst zu projizieren, wobei von der hier sehr geringen Abweichung des Winkels β von 90° abgesehen werden kann. In der Figur sind die Punkte der abwechselnden, aufeinander folgenden Netzebenen wie in Fig. 45 c dargestellt. Es ergibt sich nun bei der Annahme des hier zugrunde gelegten Raumgitters eine relativ gute Übereinstimmung, wenn man die Flächendichtigkeit der verschiedenen



Formen der Prismenzone mit ihrer (S. 139 angeführten) Häufigkeitszahl vergleicht. Zur Bestimmung der Flächendichtigkeit ist es aber hier nur nötig, den Abstand zu berechnen, in welchem sich in Fig. 46 die Moleküle auf den Projektionslinien der einzelnen Prismenflächen folgen. Denn da beim Jordanit der Achsenwinkel  $\beta$  nur sehr wenig von 90° abweicht, so gibt jener Abstand, multipliziert mit der Entfernung zweier, in der Richtung der Achse c übereinander liegender Moleküle hinreichend genau den Flächeninhalt des betreffenden Elementarparallelogramms an, dessen reziproker Wert der zu erwartenden relativen Häufigkeit der Fläche entspricht. Man kann deshalb auch in der folgenden Betrachtung zunächst nur den Abstand der Moleküle, wie er sich in Fig. 46 darstellt, berücksichtigen. Kombiniert man daselbst zwei Flächen (110) und (120) der primären Reihe in der Weise, daß man aus den betreffenden Molekülabständen ein Parallelo-

gramm bildet, so stellt die von dem spitzen Winkel eines solchen Parallelogramms ausgehende Diagonale (die Resultierende) eine neue sekundäre Fläche (230) dar, welche die stumpfe Kombinationskante der beiden ersteren abstumpfen würde. Das Symbol der neuen Form (230) erhält man, wie aus der Figur direkt ersichtlich, durch Addition der gleichstelligen Indizes der primären Formen, also nach dem Gesetze der Komplikation. Ebenso leitet sich aus der primären Form (110) und der sekundären (230) die deren Kombinationskante abstumpfende tertiäre (340) ab. Die Entfernung der Moleküle ist aber bei (230) größer als bei (110) bzw. (120), sowie bei (340) größer als bei (230). Die Elementarparallelogramme der genannten Flächen stehen in ganz analoger Beziehung zueinander wie die hier dargestellten Molekülabstände. So bilden z. B. die Elementarparallelogramme von (110), (120) und (230) innerhalb des Raumgitters ein dreiseitiges Prisma, von dem ein Kantenwinkel gleich dem von den beiden Flächen (110) und (120) gebildeten körperlichen Winkel ist Die Elementarparallelogramme von (110) = F und (120) = F' können deshalb gleichsam als zwei Seitenkräfte betrachtet werden, wobei das Elementarparallelogramm von (230) = F'' die Resultierende darstellt. F'' ist aber größer als F und F', weshalb der Fläche (230) eine geringere Häufigkeit zukommt. Diese letztere Fläche bildet die einfachste kristallonomische Abstumpfung des stumpfen Winkels  $(110):(120)^{-1}$ ).

Aus den (S. 140 erwähnten) in der Zone der Protopyramiden des rhombischen Schwefels und des Anatas beobachteten primären Reihen von der Form (111), (113), (115) . . . läßt sich ein Raumgitter ableiten, dessen Moleküle nach den Ecken der Pyramide {111} angeordnet sind. Auch hier stimmt die Reihenfolge der abnehmenden Netzdichtigkeit mit derjenigen der sich vermindernden Häufigkeit der Flächen jener Zone im ganzen gut überein.

Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß die Annahme eines aus nur einer Zone abgeleiteten einfachen Bravaisschen Raumgitters im allgemeinen genügt, um die Häufigkeit der Flächen

<sup>1)</sup> Schon Junghann (l. c., S. 93) hat eine ähnliche Betrachtung angestellt, wenngleich er nicht von der Vorstellung eines Raumgitters ausgeht. Er wurde hierdurch auf das von ihm ausgesprochene Gesetz der Addition gleichstelliger Indizes innerhalb der Zonen geführt.

aller Zonen der betreffenden Kristalle zu erklären. Hierzu dürfte vielmehr oft — namentlich in den weniger symmetrischen Klassen der einzelnen Systeme — die Annahme eines komplizierteren Sohnckeschen Punktsystems erforderlich sein.

Die Art der an den verschiedenen Kristallen einer Substanz vorzugsweise entwickelten Flächen hängt jedoch, wie schon erwähnt, nicht allein von dem molekularen Bau der ersteren ab, welcher ja für alle Kristalle desselben Körpers der nämliche bleibt, sondern auch von den bei der Bildung der Kristalle herrschenden Verhältnissen, wie der Temperatur und — bei der Kristallisation aus einer Lösung — von der Art und der Beschaffenheit der Mutterlauge. Letztere insbesondere kann von größerem oder geringerem Einflusse auf die Natur der vorherrschend auftretenden Formen sein. So kristallisiert z. B. Chlornatrium aus reiner wässeriger Lösung in Würfeln, aus einer mit Harnstoff versetzten hingegen in Oktaedern.

P. Curie 1) stellte (1885) die Ansicht auf, daß der in einer Lösung wachsende Kristall eine solche Form annehmen müsse. bei welcher seine gesamte Oberflächenenergie die geringste ist. Jeder Flächenart kommt nämlich eine bestimmte Kapillaritätskonstante zu, welche für die entsprechende Grenzfläche der beiden Medien, des wachsenden Kristalles und der Mutterlauge, charakteristisch ist. Dieselbe stellt eine Energie dar, welche verbraucht werden muß, um jene Fläche beim Vorgange des Wachstums um eine Einheit zu vergrößern. Bezeichnet man deshalb die für die verschiedenen Flächenarten geltenden Kapillaritätskonstanten mit  $k_1, k_2, k_3 \ldots$  und die Größe der betreffenden Flächen des Kristalles mit  $s_1, s_2, s_3 \ldots$ , so wird Gleichgewicht eintreten, wenn die Summe  $s_1 k_1 + s_2 k_2 + s_3 k_3 + \ldots$  ein Minimum erreicht. Die vorherrschende Form wird dabei aus solchen Flächen bestehen, für welche die Kapillaritätskonstante die kleinste Größe besitzt. Da aber die Werte für k bei den einzelnen Flächen mit der Natur der Mutterlauge sich ändern können, so kann auch ein Wechsel in den vorherrschenden Formen eintreten, wenn das Lösungsmittel entweder ein anderes ist oder etwa durch Zusatz

<sup>1)</sup> Bull. de la Société Minéralogique de France 8, 145.

fremder Stoffe verändert wurde. Immer aber ist auch hier zu erwarten, daß die Kapillaritätskonstante einer Fläche wesentlich durch die Netzdichtigkeit derselben mitbestimmt wird, und daß im allgemeinen diejenigen Flächen an den Kristallen einer Substanz die häufigsten sein werden, welche zu den mit Molekülen am dichtesten besetzten gehören 1).

G. Wulff<sup>2</sup>) stellte (1895) eine eingehende experimentelle Untersuchung über das Wachstum der Kristalle im allgemeinen, sowie speziell über das Vorschreiten der verschiedenartigen Kristallflächen längs den Flächennormalen an. Letzteres bezeichnet er als das Wachsen der Flächen im Gegensatz zur tangentialen Vergrößerung, der Ausbreitung derselben. Wie schon früher (S. 21) bemerkt wurde, führt eine einfache Betrachtung zu dem Schlusse, daß die Geschwindigkeit der Ausbreitung bei derjenigen von zwei Flächen am größten ist, welche langsamer wächst, während die schneller vorschreitenden Flächen an Ausdehnung hinter den anderen zurückbleiben und zuletzt ganz verschwinden können.

Nach Wulff erhält nun der in einer Lösung wachsende Kristall die zu seiner Volumvergrößerung nötigen Substanzmengen durch die Diffusion und die Konzentrationsströmungen. In die mehr verdünnte Schicht der Lösung, welche unmittelbar mit dem Kristall in Berührung ist und auf ihn den Überschuß der festen Substanz abgelagert hat (von O. Lehmann 3) als "Hof" bezeichnet), diffundiert von außen die konzentriertere Lösung, wodurch die der Oberfläche des Kristalls nächste Schicht wieder fähig wird, ein neues Quantum der festen Substanz abzulagern. Wenn aber die Kristallisation, wie es bei starker Übersättigung der Lösung geschieht, energisch vor sich geht, so hat die Diffusion keine Zeit, ihre Wirkung auszuüben, und die an den Kristall grenzende Schicht wird so spezifisch leicht, daß sie durch die Schichten der Flüssigkeit nach oben steigt und an ihre Stelle eine Portion konzentrierter Lösung kommt. Lehmann beschrieb diesen Vorgang schon wie folgt: "Es bildet sich in der Nähe des wachsenden Kristalles eine Strömung (Konzentrations-

<sup>1)</sup> Vgl. hierüber Sohncke, Zeitschr. f. Kristallogr. 13, 221.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Zeitschr. f. Kristallogr. 34, 449 (die Abhandlung erschien schon 1895 in russischer Sprache).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 1, 473.

strömung) aus, derart, daß von der unteren Seite dem Kristall Lösung zuströmt und, nachdem sie einen Teil ihres Überschusses an kristallisierbarer Materie an den Kristall abgegeben hat, oben wieder abströmt. wodurch das verstärkte Wachstum an der Unterseite leicht erklärlich wird. Von der Existenz dieser Strömungen kann man sich leicht überzeugen, wenn man z. B. in einem Reagenzgläschen Kupfervitriol in Wasser durch Erhitzen auflöst und die beim Abkühlen eintretende Kristallisation nach Einwerfen eines Kristallsplitterchens beobachtet. Man sieht von dem am Boden wachsenden Kristall sehr deutlich kräftige Schlieren in der Flüssigkeit aufsteigen und sich oben ausbreiten." Wulff beobachtete nun jene Schlieren in einem geeigneten Apparat unter Anwendung schwacher Vergrößerung, wobei als kristallisierende Substanz das monokline Zinkammoniumsulfat diente, dasselbe Salz, welches auch zu den späteren Versuchen über das Wachstum der einzelnen Flächen benutzt wurde. Es wurden auch photographische Aufnahmen mehrerer, durch kurze Zeiträume getrennter Wachstumsstadien des genannten Salzes gemacht. Vom Kristall steigt ein Faden des Konzentrationsstromes auf bis an die Oberfläche der Flüssigkeit, wird dort ins Innere der Lösung zurückgeworfen und verschwindet daselbst. Die Energie der Strömungen nimmt mit der steigenden Übersättigung der Lösung zu, und der Kristall wächst, wie zu erwarten, bei schwachen Strömungen bedeutend regelmäßiger als bei starken, bei welchen er überdies leicht Mutterlauge einschließt. Die Strömungen streben auch, den Kristall abzurunden, und verursachen nach Wulff das Erscheinen von Vizinalflächen (vgl. hierüber S. 91). Die Geschwindigkeit des Wachstums einer Fläche hängt von der Neigung derselben zum Horizonte der Mutterlauge ab, indem je nach dieser Neigung die Konzentrationsströme leichter oder weniger leicht nach oben steigen und Stoffabsatz bewirken können. Es ist deshalb ein Vergleich der Geschwindigkeit des Wachstums verschiedener Flächen nur in dem Falle möglich, daß die zu vergleichenden Flächen gegen die Richtung der Konzentrationsströme gleich orientiert sind.

Durch die Konzentrationsströme erklärt sich auch, warum ein Kristall, nachdem er eine gewisse Größe erreicht hat, dem Anscheine nach zu wachsen aufhört, trotzdem die ihn umgebende Lösung noch übersättigt ist. Mit der Abnahme der Konzen-

tration der kristallisierenden Lösung steigt nämlich die dekonzentrierte Schicht, welche den Kristall umgibt, immer weniger leicht nach oben, was sich in der allmählichen Verkürzung der Schlieren der Konzentrationsströme offenbart. Es muß nun ein Moment eintreten, wo diese Schicht überhaupt nicht mehr aufzusteigen vermag, weil der Mangel an fester Substanz rascher durch die Diffusion ersetzt wird, als die Schicht die nötige Geschwindigkeit zum Aufsteigen erlangt. Von da an, wo die Geschwindigkeit des durch die Diffusion bewirkten Zuflusses mit derjenigen der Ablagerung der Substanz auf dem Kristall sich ausgleicht. verschwinden die Strömungen, und der Kristall beginnt nun lediglich unter dem Einflusse der Diffusionsströmungen zu wachsen. Es tritt ein Stillstand bzw. eine Verlangsamung in der Kristallisation ein, weil die Diffusion sehr langsam vor sich geht. Zeitpunkt, bei welchem dies geschieht, wird übrigens im allgemeinen bei verschiedenen Flächen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit wachsen, ein verschiedener sein, weshalb es nötig ist, bei der Bestimmung der relativen Wachstumsgeschwindigkeit die Versuche nicht bis zur nahe vollständigen Ausscheidung des Überschusses der festen Substanz aus der übersättigten Lösung auszudehnen.

Zur Messung der relativen Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Flächen brachte Wulff gute Kristalle von Zinkammoniumsulfat in eine übersättigte Lösung des damit isomorphen Eisenammoniumsulfats (Mohrsches Salz), dessen Löslichkeit fast doppelt so groß ist wie die des ersteren, weshalb das Zinksalz in jener Lösung nicht angegriffen wird, sondern sich mit einer Schicht des Eisensalzes überkleidet. Diese Schicht hebt sich durch ihre Färbung von dem farblosen Kernkristall deutlich ab; sie kann auch durch Betupfen eines Kristalldurchschnittes mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz noch schärfer hervorgehoben werden. Die einzelnen Kristalle wurden immer so in die Lösung gebracht. daß die Achse derjenigen Zone, deren Flächen später geprüft und miteinander verglichen werden sollten, vertikal stand. wurden die Kristalle senkrecht zur Achse jener Zone zersägt und die Dicke der Kruste des Mohrschen Salzes auf allen Flächen der Zone unter dem Mikroskop gemessen, um so die relative Wachstumsgeschwindigkeit dieser Flächen für das genannte Salz festzustellen. Es zeigte sich, daß sich die verschiedenen Flächen

nach der zunehmenden Wachstumsgeschwindigkeit in folgende Reihe ordnen lassen: (201) (110) (001) (111) (111) (011), wobeiwenn man die Geschwindigkeit für (201) = 1 setzt, sich für (011) die Zahl 2,77 ergibt. Um dieses Resultat zu kontrollieren und dabei alle Fehlerquellen, darunter die einseitige Wirkung der Konzentrationsströmungen auszuschließen, wurde die Kristallisation auch noch in drehbaren Kristallisiergefäßen vorgenommen, welche sich um eine horizontale Achse bewegten, während der Kristall darin unbeweglich angebracht war. Das Ergebnis war im wesentlichen dasselbe.

Hierauf wurde auch die Auflösungsgeschwindigkeit auf verschiedenen Flächen des Mohrschen Salzes ermittelt, wobei dieselbe Mutterlauge wie beim Wachsen, nur in etwa gleichem Grade untersättigt, wie früher übersättigt, angewandt wurde. Es wurden Plättchen nach den verschiedenen Flächen geschnitten und während gleicher Zeitdauer in die bewegte Lösung gebracht; aus der Dickenbestimmung vor und nach dem Versuche ergab sich die relative Auflösungsgeschwindigkeit. Hierbei zeigte sich, daß die auf die Auflösungsgeschwindigkeit von (201) als Einheit bezogenen Geschwindigkeiten der übrigen Flächen fast gleich groß sind. So wurde z. B. für (011) erhalten 0,94. Es ist also nicht, wie man wohl hätte erwarten sollen, eine deutliche Reziprozität zwischen Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung zu bemerken 1). Diese Erscheinung ist nach Wulff in folgender Weise zu erklären. Der Kristall bekleidet sich während des Wachsens mit vollkommen spiegelnden Flächen, welche ihre Vollkommenheit während der ganzen Dauer des Wachsens Man kann also von dem Wachstum der Kristallbeibehalten.

¹) Ein wesentlich anderes Resultat erhielt F. Becke bei seinen Versuchen über die Lösungsgeschwindigkeit von mit Säuren oder Alkalien behandelten Platten von Magnetit und Flußspat, welche parallel zu verschiedenen Kristallflächen geschliffen waren. Allein dabei wurde auch nicht eigentlich die Auflösungsgeschwindigkeit, sondern die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion und ihre Abhängigkeit von der Richtung im Kristall ermittelt. Daß sich diese Reaktionsgeschwindigkeit mit der Richtung und dem Lösungsmittel ändert, ergeschwindigkeit mit der Richtung und dem Lösungsmittel ändert, erklärt sich, wie auch Becke hervorgehoben hat, durch die Gruppierung der verschiedenen Atome nach den kristallographisch verschiedenen Richtungen.

flächen als deutlich ausgeprägter geometrischer und physikalischer Ebenen sprechen. Bei der Auflösung jedoch verlieren die Flächen diesen Charakter, indem sie sich mit Ätzfiguren bedecken. Hier darf man also nicht von der Auflösung der Kristallfläche wie von der einer Ebene sprechen. Eine mit Ätzfiguren bedeckte Kristallfläche ist ein Aggregat von Flächen verschiedenen kristallographischen Charakters, deren Wachstumsgeschwindigkeit sehr verschieden ist. In betreff der Auflösungsgeschwindigkeiten muß man deshalb eine Durchschnittsgröße erwarten. Diese Mittelgröße wird sich von Fläche zu Fläche nicht viel unterscheiden, weshalb die relative Auflösungsgeschwindigkeit der Flächen fast gleich sein oder jedenfalls nicht solche Mannigfaltigkeit aufweisen wird, wie es bei der Wachstumsgeschwindigkeit der Fall ist.

Indem Wulff für das Mohrsche Salz eine bestimmte, als wahrscheinlich zu bezeichnende Molekularstruktur - bei gegen die bisher übliche geänderter Aufstellung der Kristalle - annimmt und die daraus berechnete Netzdichtigkeit der einzelnen untersuchten Flächen mit deren Wachstumsgeschwindigkeit vergleicht, findet er, daß die letztere mit der abnehmenden Netzdichtigkeit zunimmt, eine Bestätigung der S. 150 geäußerten Vermutung. Die am dichtesten mit Molekülen besetzten Flächen sind aber diejenigen mit einfachen Symbolen, während solche mit komplizierten Symbolen eine geringere Netzdichtigkeit besitzen. Den letzteren kommt also eine große Wachstumsgeschwindigkeit zu, sie verwachsen leicht ganz oder zum Teil, während die ersteren ein langsameres Wachstum besitzen und sich gegen jene stärker ausbreiten. Deshalb sind die Flächen mit einfachem Symbol die häufigen und vorherrschenden, die anderen die selteneren und untergeordneten. Indem ferner Wulff die von P. Curie geäußerten Ideen weiter entwickelt, gelangt er zu dem Ergebnisse, daß das Minimum der Oberflächenenergie bei gegebenem Volumen eines Kristalles dann erreicht wird, wenn die Entfernungen seiner Flächen von ein und demselben Punkte, das sind die Längen der vom Wachstumsanfange auf die Flächen gezogenen Normalen (n), proportional deren Kapillaritätskonstanten (k) sind. Hieraus folgt, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen eines Kristalles proportional den Kapillaritätskonstanten dieser Flächen in bezug auf die betreffende Mutterlauge sind. Weiter ergibt sich die interessante Beziehung, daß die Energie einer Fläche vom Inhalte s, d. i. sk, proportional ist sn, also auch proportional dem Volumen der Pyramide, deren Basis = s ist, und deren Spitze im Wachstumsanfange liegt. Darum ist das Volumen des Stoffes, welcher sich bei der Kristallisation auf irgend eine Fläche ablagert, proportional der Oberflächenenergie dieser Fläche, mit anderen Worten, es lagern sich auf einer bestimmten Fläche s aus der Mutterlauge in einer Zeiteinheit um so mehr Teilchen ab, je größer die Energie der Fläche Da aber die schnell wachsenden Flächen mehr oder weniger schnell verschwinden, so bleiben nur die am langsamsten wachsenden, deren Energie die kleinste ist, übrig, so daß die gesamte äußere Energie bestrebt ist, den kleinsten Wert anzunehmen. Gleichzeitig erklärt sich, warum der Kristall nicht von einer allmählich ihre Lage verändernden, d. i. krummen Oberfläche, sondern polvedrisch begrenzt wird. Denn die einer Fläche von großer Netzdichtigkeit dicht benachbarten Flächen besitzen eine sehr kleine Netzdichtigkeit und deshalb eine verschwindend geringe Wahrscheinlichkeit der Ausbildung. Deshalb können die Begrenzungselemente eines Kristalles nicht stetig ineinander übergehen, d. h. sie können keine krumme Oberfläche bilden, sondern werden aus ebenen Teilen von relativ großer Netzdichtigkeit und bedeutenderer Differenz der Lage bestehen.

Im Anschluß an die Beobachtungen von G. Wulff untersuchte Z. Weyberg 1) eingehend die Wirkung der Konzentrationsströme auf das Wachstum der Kalialaunkristalle wie auch die Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen (111), (100) und (110) des Eisenammoniakalauns, welche auf Kristallen von Kalialaun gezüchtet wurden. In betreff des ersten Punktes fand er u. a. folgendes. Die allgemeine Geschwindigkeit des Wachsens des ganzen Kristalles nimmt mit der Vergrößerung der Überfäche desselben zu und fällt mit der Erniedrigung der Übersättigung. Im allgemeinen wächst der Kristall anfangs sehr langsam; hat er eine gewisse Größe erlangt, so ruft er immer energischere Ströme hervor, und sein Wachstum nimmt sehr rasch zu. Nachdem die Konzentrationsströme ein gewisses Maximum der Geschwindigkeit erreicht haben, bemerkt man wieder eine Verkleinerung der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalles; die Ströme und der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Kristallogr. 36, 40 und 34, 531.

Zuwachs des Kristalles werden schwächer, erstere verkürzen sich und verschwinden endlich vollständig. Eine scheinbare Wachstumsgrenze tritt ein. Die Lösung ist inzwischen noch übersättigt: mit dem festen Stoffe geschüttelt oder berührt, scheidet sie einen feinen kristallinischen Niederschlag des übersättigenden Überschusses aus.

Hinsichtlich der Wachstumsgeschwindigkeit des Eisenammoniakalauns nach verschiedenen Flächen zeigte sich, daß dieselbe für (111), (100) und (110) durchschnittlich etwa im Verhältnis von 1:4:8 stand, doch sank der Wert für (111) bei sehr schwach übersättigten Lösungen noch weit mehr. Andererseits scheint die relative Wachstumsgeschwindigkeit des Würfels mit der Steigerung der Übersättigung sehr rasch abzunehmen. Eine solche Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung macht die Beantwortung der Frage nach der Beziehung der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen zu deren Flächendichtigkeit sehr schwierig. Dennoch läßt sich sagen, daß die hier bestimmten Geschwindigkeiten wenigstens qualitativ im umgekehrten Verhältnisse zur Netzdichtigkeit der betreffenden Flächen stehen, wenn man für den Alaun das oktaedrische Raumgitter, d. i. eine Anordnung der Moleküle nach den Ecken des Oktaeders zugrunde legt.

## Sechster Abschnitt.

## Chemische Kristallographie.

Nachdem E. Mitscherlich im Jahre 1819 seine ersten Beobachtungen über die sehr ähnliche oder, wie er ursprünglich glaubte, gleiche Kristallform entsprechend zusammengesetzter Körper gemacht hatte, führte er 1821 die Bezeichnung "Isomorphie" ein und gab hierfür folgende Erklärung: "Die gleiche Anzahl auf gleiche Weise verbundener Atome bringt die gleiche Kristallform hervor, und diese gleiche Kristallform ist unabhängig von der chemischen Natur der Atome, sie ist nur bedingt durch die Zahl und die relative Stellung derselben." Dabei können sich allerdings auch K und NH4 isomorph vertreten, und die kleinen, wie Mitscherlich annahm, nur ausnahmsweise vorkommenden Winkeldifferenzen bei den (nicht regulären) isomorphen Substanzen werden als eine Äußerung der verschiedenen chemischen Natur der in denselben enthaltenen abweichenden Atome, wie P und As, betrachtet. Auf die aus isomorphen Substanzen in wechselnden Verhältnissen bestehenden Mischkristalle legte Mitscherlich großes Gewicht und vermutete schon, daß viele Mineralien von wechselnder Zusammensetzung, aber konstanter Form, wie die Granate, Amphibole, Pyroxene, sich als solche Mischungen würden auffassen lassen. Im Sinne Mitscherlichs sind diejenigen Körper isomorph, welche bei analoger chemischer Zusammensetzung gleiche oder sehr ähnliche Kristallform haben und in beliebigen Verhältnissen Mischkristalle zu bilden vermögen. Hier sind also drei Punkte zu beachten: die analoge Zusammensetzung, die ähnliche Form und die Bildung homogener kristallisierter Mischungen (bzw. die isomorphe Überwachsung).

prinzipiellen Schwierigkeiten, welche hierin für eine genauere Bestimmung liegen, sowie zahlreiche neuere und neueste Erfahrungen führen jedoch zu der Erkenntnis, daß "Isomorphie" kein einfach und scharf zu definierender Begriff ist. Vielmehr empfiehlt sich eine weniger engbegrenzte Fassung desselben, wobei er eine große Reihe von Erscheinungen umschließt, welche nicht in streng gesonderte Gruppen zu zerlegen sind. Zunächst gehen wir auf jene drei Punkte etwas näher ein 1).

1. Aus der Analogie der rein empirischen Formel zweier Körper kann man natürlich noch nicht auf etwaige Isomorphie schließen, da einer solchen Formel eine ganz verschiedene Konstitution (atomistische Struktur) entsprechen kann. Von größerer Bedeutung ist der Umstand, daß sich oft Verbindungen von nicht genau analoger chemischer Formel durch ihre Kristallform, die Spaltbarkeit und Zwillingsbildung, durch die Erscheinung der Überwachsung oder die Bildung von Mischkristallen, auch durch das optische Verhalten als ganz ähnlich konstituiert, also wohl als isomorph erweisen. Beispiele liefern zunächst die zahlreichen, stets als wirklich isomorph betrachteten Kalium- und Ammoniumsalze gleicher Säuren, dann auch Calcit CaCO3 und Natronsalpeter Na N O<sub>3</sub>, sowie Albit Na AlSi<sub>3</sub> O<sub>5</sub> und Anorthit Ca Al<sub>2</sub> Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In den beiden letzteren Fällen ist jedoch jedesmal die Summe der Atome, sowie zugleich die der Valenzen die nämliche. schon lange bekannt, daß ein Calcitspaltungsrhomboeder in einer Lösung von Natronsalpeter von letzterem überwachsen wird. Hinsichtlich der genaueren Orientierung der Salpeterschicht zum Calcitrhomboeder stimmen allerdings die verschiedenen Beobachter nicht überein. Nach den älteren Angaben von Sénarmont und Kopp soll die Verwachsung mit parallelen Achsen stattfinden. Nach den neueren Beobachtungen von O. Mügge liegt je eine Spaltfläche beider Kristalle genau parallel, während die weitere Orientierung nicht mit Sicherheit festzustellen war; anscheinend ist aber außerdem eine Polkante gemeinsam. und Natronsalpeter lassen sich leicht durch Druck in künstliche Zwillinge nach  $\{01\overline{1}2\}$  —  $\frac{1}{2}$  R überführen, sind beide optisch

<sup>1)</sup> In betreff der hier zu behandelnden Fragen sei insbesondere auch auf die klare Darstellung in R. Brauns, Chemische Mineralogie, Leipzig 1896, verwiesen.

negativ und zeigen sehr starke Doppelbrechung. Interessant ist auch, daß sich nach G. Rose (1871) der rhombische Kalisalpeter KNO<sub>3</sub> aus Lösungen in paralleler Stellung auf einem Kristall von Aragonit CaCO<sub>3</sub> absetzt, welch letzterer in seiner Kristallform mit jenem sehr nahe übereinstimmt, so daß beide ein weiteres Beispiel für das hier besprochene Verhältnis liefern. Albit und Anorthit setzen nach der bekannten Theorie von Tschermak (1864), welche durch zahllose Beobachtungen bestätigt wurde, in isomorpher Mischung die verschiedenen Plagioklase zusammen.

Bald gelangte man zu noch weiter gehenden Folgerungen, indem man insbesondere bei den wechselnd zusammengesetzten Silikaten die Existenz gewisser, zum Teil für sich allein noch nicht beobachteter Komponenten annahm, welche, wenngleich nur in beschränktem Maße analog zusammengesetzt, in isomorpher Mischung zu ienen Silikaten zusammentreten sollen. Zu solchen Annahmen wurde insbesondere Tschermak in seinen wichtigen Untersuchungen über die Zusammensetzung der Augite, Amphibole, Glimmer und anderer Mineralien geführt. gemäß betrachtet er z. B. die Augite als isomorphe Mischungen der beiden Verbindungen Ca Mg Si<sub>2</sub> O<sub>6</sub> (bzw. Ca Fe Si<sub>2</sub> O<sub>6</sub>) und  $Al_2 Mg Si O_6$  (bzw.  $Fe_2 Mg Si O_6$ ). Obgleich man das letztere basische Silikat für sich noch nicht angetroffen hat, wird doch die Isomorphie desselben mit dem ersteren, dessen Formel die Zusammensetzung des Diopsids (bzw. Hedenbergits) darstellt, an-Es handelt sich also hier um die isomorphe Vertretung der Gruppe Ca Si durch zwei Atome Al bzw. Fe. Summe der Atome wie auch der Valenzen ist in beiden Verbindungen dieselbe, ganz ähnlich wie bei Albit und Anorthit, wo Na Si durch Ca Al ersetzt wird. Den Biotit betrachtet Tschermak als eine isomorphe Mischung eines Silikates H<sub>8</sub> Al<sub>3</sub> (Si O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, worin ein oder zwei Wasserstoffatome durch Alkalimetall ersetzt sind, mit einem Magnesium - (und Eisenoxydul-)Silikat von der empirischen Zusammensetzung des Olivins (Mg, Fe)<sub>6</sub> (Si O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. solches, mit Glimmer isomorphes Silikat ist jedoch für sich noch nicht beobachtet worden. In den kieselsäurereicheren Glimmern würde zu diesen beiden Silikaten in Form isomorpher Beimischung eine weitere hypothetische Verbindung H<sub>4</sub> Si<sub>2</sub> (Si O<sub>4</sub>)<sub>8</sub> kommen, in den fluorhaltigen endlich eine ebenfalls hypothetische Verbindung Si<sub>5</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Letztere kann man aus der vorigen ableiten, indem 4.0H durch 4F und dazu 40 durch 4F<sub>2</sub> ersetzt werden. Auch hier ist die Anzahl der Atome und in den drei ersten Verbindungen auch die Summe der Valenzen dieselbe.

- F. W. Clarke gab allerdings für die Konstitution des Biotits wie aller Glimmer wieder eine andere Erklärung. Nach ihm liegt den Glimmern die Verbindung Hg Al (Si O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zugrunde, deren Wasserstoffatome stets nur teilweise ersetzt sind, und zwar durch ein-, zwei- und dreiwertige Metalle. Die Zusammensetzung der kieselsäurereicheren Glimmer (wie des Muskovits) erklärt Clarke durch eine isomorphe Ersetzung der Gruppe Si O<sub>4</sub> durch die ebenfalls vierwertige Gruppe Si<sub>3</sub> O<sub>3</sub>, während der Fluorgehalt gewisser Arten durch die isomorphe Beimischung eines für sich nicht bekannten fluorhaltigen Silikates gedeutet wird <sup>1</sup>).
- 2. Die Winkel der Kristallformen und damit die kristallographischen Konstanten isomorpher Körper sind, abgesehen von den im regulären System kristallisierenden, nicht vollkommen gleich, sondern stets mehr oder weniger verschieden, weshalb die Bezeichnung isomorph besser durch homöomorph zu ersetzen wäre. Wichtiger erscheint hier der Umstand, daß die Kenntnis der 32 möglichen Kristallklassen, sowie die Anwendung schärferer Methoden (insbesondere der Methode der Ätzung und der Untersuchung der polaren Pyroelektrizität) zur Auffindung von Verschiedenheiten in den Symmetrieverhältnissen auch da geführt haben, wo man früher solche nicht vermutete.

Schon lange war es bekannt, daß Eisenglanz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ditrigonal-skalenoedrisch (rhomboedrisch-hemiedrisch), das ihm kristallographisch sehr ähnliche Titaneisenerz FeTiO<sub>3</sub> hingegen rhomboedrisch-tetartoedrisch kristallisiert. Andere Beispiele von scheinbar isomorphen, jedoch innerhalb desselben Kristallsystems verschiedenen Klassen angehörigen Körpern sind nun folgende. Nach der Untersuchung der Ätzfiguren des Sylvins KCl durch Brauns und Linck gehört dieses Salz nicht, wie das Steinsalz NaCl, der hexakisoktaedrischen (regulär-holoedrischen), sondern der pentagon-ikositetraedrischen (gyroedrisch-hemiedrischen) Klasse an; dasselbe gilt für den von Tschermak untersuchten

<sup>1)</sup> Siehe P. v. Groth, Tabellar. Übers. d. Mineralien, 4. Aufl. 1898.

Salmiak N H<sub>4</sub> Cl. Kaliumlithiumsulfat K Li S O<sub>4</sub> kristallisiert ebenso wie Natriumlithiumsulfat Na Li S O<sub>4</sub> im hexagonalen System; die Achsenverhältnisse sind a:c=1:1,675 und 1:1,687 <sup>1</sup>). Nach der Erforschung der Ätzfiguren, der Pyroelektrizität und (beim Kaliumsalz) der Zirkularpolarisation durch H. Traube und G. Wulff ist das erstere der hexagonal-pyramidalen (pyramidalhemiedrisch-hemimorphen), das letztere der ditrigonal-pyramidalen (rhomboedrisch-hemimorphen) Klasse zuzurechnen.

Von den beiden der tetragonal-bipyramidalen (pyramidalhemiedrischen) Klasse entsprechenden Mineralien Scheelit CaWO4 (a:c=1:1,5315) und Stolzit Pb W  $O_4$  (a:c=1:1,567) unterscheidet sich der Wulfenit Pb Mo O<sub>4</sub> (a: c = 1:1,5777) kristallographisch dadurch, daß er der tetragonal-pyramidalen (hemiedrisch-hemimorphen) Klasse angehört. Nach den S. 85 erwähnten Beobachtungen des Verfassers, betreffend die Ätzfiguren auf der Basis des Zinnwaldits und Lepidoliths, sind diese beiden Glimmer der sphenoidischen (monoklin-hemimorphen) Klasse, nicht aber, wie der Muskovit, der prismatischen (monoklin-holoedrischen) Klasse zuzurechnen.. Hierhin gehören auch wohl der hexagonal-pyramidale Nephelin (a:c=1:0.8383) und der dihexagonal-bipyramidale Davyn ( $a:c=1:0.8366^{2}$ ), deren chemische Beziehung freilich noch erst unvollkommen erforscht ist. Daß der Dolomit Ca Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei ganz ähnlichem Achsenverhältnis doch im Gegensatz zu dem ditrigonal-skalenoedrischen Calcit Ca CO3 und Magnesit Mg CO3 der rhomboedrischen (tetartoedrischen) Klasse angehört, wie seine Ätzfiguren und das Auftreten von Rhomboedern dritter Art beweisen, läßt sich aus seiner Natur als Doppelsalz erklären.

Andererseits erscheint es nicht begründet, den Pyrit  $\operatorname{FeS}_2$  als tetraedrisch-pentagondodekaedrisch (regulär-tetartoedrisch) zu betrachten, weil der Ullmannit NiSbS dieser Klasse angehört; wie obige Beispiele zeigen, kann analoge Zusammensetzung sehr wohl mit abweichender Symmetrie innerhalb desselben Systems verbunden sein.

<sup>1)</sup> Die Achse c ist hier im Vergleich mit der von Scacchi angenommenen Zahl verdreifacht.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Die Achse c ist gegenüber dem aus der gewöhnlichen Pyramide  $\{10\overline{11}\}$ , entsprechend  $\{10\overline{12}\}$  des Nephelins, abgeleiteten Werte verdoppelt.

Baumhauer, Entwickelung der Kristallographie.

Daß endlich auch zwei ganz analog zusammengesetzte Körper bei sehr ähnlichen Winkelverhältnissen verschie den en Kristallsystemen angehören können, dafür liefern unter anderen der rhombisch-bipyramidale Kalkuranit  $\operatorname{Ca}(\operatorname{UO}_2)_2(\operatorname{PO}_4)_2.8\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}$  und der ditetragonal-bipyramidale Kupferuranit  $\operatorname{Cu}(\operatorname{UO}_2)_2(\operatorname{PO}_4)_2.8\,\mathrm{H}_2\mathrm{O}$  ein deutliches Beispiel. Die betreffenden Achsenverhältnisse sind: a:b:c=0.9876:1:2.8530 und a:c=1:2.9382. Beim Uranospinit, der dem Kalkuranit entsprechenden rhombischen Arsenverbindung, konnte sogar der sehr geringe Unterschied der Achsen a und b durch Messung nicht mehr nachgewiesen werden.

Derartige nahe Beziehungen zwischen Kristallen verschiedener Systeme entsprechen den von v. Fedorow und Viola entwickelten Ideen über die Gruppierung der Kristalle nach den allgemeinen Verhältnissen ihrer Form oder Grundgestalt (vgl. S. 70).

3. Die bei unzweifelhaft isomorphen Körpern zu beobachtende Erscheinung, daß Kristalle einer Art in der Lösung einer anderen weiterwachsen, liefert umgekehrt kein entscheidendes Kriterium für die Annahme der Isomorphie, indem häufig auch bloß formähnliche, ja ganz verschieden kristallisierende Substanzen von mehr oder weniger abweichender chemischer Konstitution einander gesetzmäßig umhüllen oder regelmäßige Verwachsungen ihrer Kristalle bilden. So überwächst Kupferkies Kristalle von Fahlerz, Bleiglanz solche von Kupferkies; Orthoklas verwächst regelmäßig mit Plagioklas, Magneteisenerz mit Eisenglanz und Titaneisenerz, Rutil mit Eisenglanz. Eine vollständige Zusammenstellung und Besprechung solcher Fälle gaben in neuester Zeit Mügge und Wallerant.

Auch die Fähigkeit, homogene Mischkristalle zu bilden, kommt nicht allein den eigentlich isomorphen Substanzen zu. Manchmal kristallisieren Stoffe zusammen, welche weder ähnliche Form noch analoge Zusammensetzung haben. So kennt man z. B. Mischkristalle von Salmiak mit wesentlich anders konstituierten Chloriden, wie Fe Cl<sub>2</sub>, Fe Cl<sub>3</sub> und Mn Cl<sub>2</sub>. Hierhin gehören auch zahlreiche natürlich vorkommende, gefärbte Kristalle an sich farbloser Stoffe, wie solche von Amethyst, in welchen der Farbstoff häufig nach gewissen Richtungen gesetzmäßig verteilt ist, von Flußspat und Apatit. O. Lehmann (1891) und W. Retgers (1893) stellten Kristalle anorganischer und organischer Substanzen

dar, welche durch Aufnahme eines der Lösung zugesetzten organischen Farbstoffes künstlich gefärbt waren. Die Färbung ist dabei vollkommen gleichmäßig, doch wird die Bildung der Kristalle bei Aufnahme größerer Mengen der fremden Substanz gestört, ähnlich wie auch die Ausbildung isomorpher Mischkristalle häufig viel weniger vollkommen ist als der Kristalle der einzelnen Komponenten.

Endlich ist es auch in bezug auf den Grad der Mischbarkeit nicht möglich, eine Grenze zwischen isomorphen und nicht isomorphen Substanzen zu ziehen, denn auch eigentlich isomorphe Körper können sich im allgemeinen nicht in jedem beliebigen Verhältnisse zu Mischkristallen vereinigen. Zuweilen nehmen die . Mischkristalle nur geringe Mengen der einen isomorphen Sub-Die beiden Phosphate KH, PO, und NH, . H, PO, stanz auf. z. B. mischen sich in folgenden Verhältnissen: auf 100 bis 80 Proz. Kaliumsalz kommen 0 bis 20 Proz. Ammoniumsalz oder auf 20 bis 0 Proz. des ersteren 80 bis 100 Proz. des letzteren, nicht aber existieren die Zwischenstufen etwa von 75 bis 25 Proz. des Kaliumsalzes auf 25 bis 75 Proz. des Ammoniumsalzes. Manchmal sind bei isomorphen Mineralien, wie bei den beiden Rotgültigerzen Ag<sub>3</sub> As S<sub>3</sub> und Ag<sub>3</sub> Sb S<sub>3</sub>, Mischkristalle überhaupt nicht bekannt. Die Bildung von Mischkristallen wird übrigens auch davon abhängen, ob die betreffenden Substanzen ähnliche oder mehr verschiedene Löslichkeit bzw. Schmelzpunkte besitzen.

Van 't Hoff rechnet die isomorphen Mischkristalle zu den "festen Lösungen". Diese Annahme erscheint indes unsicher. Denn während die physikalischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen im wesentlichen additive sind, also kontinuierliche Funktionen der prozentischen Zusammensetzung darstellen, gilt dies (z. B. in bezug auf den Schmelzpunkt) für die festen Lösungen nicht. Retgers definierte die Isomorphie in folgender Weise: "Zwei Substanzen sind nur dann wirklich isomorph, wenn die physikalischen Eigenschaften ihrer Mischkristalle kontinuierliche Funktionen ihrer chemischen Zusammensetzung bilden." Daß diese Eigenschaften additive sind, wurde durch die Arbeiten von Dufet (1878), Schuster (1880), Mallard (1880), Bodländer (1884), Retgers (1889), Küster (1890) und anderen erwiesen, und zwar für das optische Verhalten, das spezifische Gewicht und den Schmelzpunkt. Besonders wichtig sind aber die

zahlreichen und genauen von Retgers ausgeführten Untersuchungen über das Verhältnis des spezifischen Gewichtes eines Mischkristalles zu den spezifischen Gewichten der denselben zusammensetzenden isomorphen Körper. Nach Retgers wird die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes einer isomorphen Mischung von ihrer in Volumprozenten der Bestandteile ausgedrückten Zusammensetzung durch eine gerade Linie dar-Dieser Satz wurde durch die Untersuchung solcher Körper bewiesen, welche sich in allen Verhältnissen zu mischen imstande sind, und welche sich auch sonst als vollkommen isomorph zu erkennen geben. Ist eine Lücke in der Mischungsreihe vorhanden, so kann der Beweis für die Zugehörigkeit der Mischungen zu einer einzigen isomorphen Mischungsreihe dadurch geliefert werden, daß die beiden, den Endpunkten entsprechenden, die Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Zusammensetzung ausdrückenden Geraden bei hinreichender Verlängerung nur eine gerade Linie bilden. Trifft dies nicht zu, so ist nach Retgers Isodimorphie anzunehmen (siehe S. 177).

Andererseits ist freilich zu beachten, daß, wie schon bemerkt. die Mischungsreihen oft sehr klein sind, und daß man von manchen, bisher bestimmt für isomorph gehaltenen Substanzen Mischungen kaum oder gar nicht kennt. Auch kommt man bei genauerer Prüfung dazu, jenes Gesetz der Kontinuität nur als ein angenähertes zu betrachten, welches bei gewissen Erscheinungen (spezifisches Gewicht) eine vollkommenere, bei anderen (optisches Verhalten, auch wohl Winkelverhältnisse) manchmal eine weniger vollkommene oder nur teilweise Bestätigung findet. auf das optische Verhalten sei an die (S. 94 besprochene) Beobachtung von Brauns erinnert, wonach Mischkristalle von Alaunen, deren einzelne Komponenten einfach brechend (isotrop) sind, oft anomale Doppelbrechung zeigen. Mischkristalle optisch einachsiger Körper erscheinen manchmal optisch zweiachsig. Doch sind hier wohl als Ursache Spannungen innerhalb der Kristallsubstanz anzunehmen.

Überblickt man das unter 1 bis 3 Gesagte, so drängt sich die Überzeugung auf, daß der ursprünglich enger gefaßte Begriff der Isomorphie einer Erweiterung bedarf, falls er alle Fälle einschließen soll, in welchen mit ähnlicher chemischer Konstitution ähnliche Kristallform verbunden ist. Es handelt sich nicht um

eine ganz bestimmte, scharf abgegrenzte Art, sondern um eine lange Reihe von Erscheinungen, welche mit unmerklicher Abstufung ineinander übergehen.

Mit Recht bemerkt Brauns, daß die Isomorphie in ihrem Grade verschieden sei. Wie es schwierig ist, eine Grenze zwischen ähnlichen und unähnlichen chemischen Elementen zu ziehen, wie es manchmal schwer fällt, zu sagen, welche Elemente im periodischen System zu einer Reihe gehören, obwohl häufig darüber kein Zweifel bestehen kann, so ähnlich bei der Bestimmung der Isomorphie. Man kann gewiß sagen: je ähnlicher die chemische Konstitution, je übereinstimmender die Kristallform nach Symmetrie und Winkeln, je größer die Fähigkeit zur Bildung von Mischkristallen, und je bestimmter der Nachweis, daß die letzteren den Komponenten gegenüber additive Eigenschaften zeigen, um so sicherer sind die betreffenden Körper als isomorph zu bezeichnen. Allein verfehlt wäre es. aus dem Vorhandensein des einen oder anderen dieser Kennzeichen schon auf die Gegenwart aller, also auf sogenannte vollkommene Isomorphie zu schließen, oder wenn dies oder jenes Kennzeichen fehlt bzw. weniger deutlich hervortritt, die Isomorphie überhaupt in Abrede zu stellen.

Da es sich bei der Isomorphie im wesentlichen darum handelt, daß die Ersetzung eines Atoms oder mehrerer Atome in einer Substanz durch andere Atome ohne eine bedeutendere Veränderung der ursprünglichen Kristallform stattfindet, so kann man folgende drei Fälle unterscheiden:

- 1. Weder die Symmetrie ist verschieden, noch sind es in erheblicherem Maße (bei den regulären Körpern gar nicht) die Winkel (Isomorphie im engeren Sinne).
- 2. Nur die Symmetrie ist verschieden, nicht oder relativ wenig die Winkel (Beispiele: Steinsalz und Sylvin, Eisenglanz und Titaneisenerz, Kalkuranit und Kupferuranit).
- 3. Die Winkel zeigen etwas größere Differenzen, die Symmetrie ist dieselbe (Beispiel: Manganit H Mn  $O_2$  rhombisch-bipyramidal, a:b:c=0.8439:1:0.5447, innerer Prismenwinkel 99° 40′, und Goethit H Fe $O_2$ , a:b:c=0.9163:1:0.6008, Prismenwinkel 95° 0′).

In den beiden letzteren Fällen kann man von Isomorphie im weiteren Sinne, auch wohl von unvollkommener Isomorphie reden.

Von hier gelangt man nun gleichsam unmerklich zu denjenigen Kristallen verschiedener Stoffe, welche bei noch wohl erkennbarer Ähnlichkeit der chemischen Konstitution schon größere Differenzen in den entsprechenden Winkeln allein oder gleichzeitig auch in der Symmetrie aufweisen, entsprechend dem schon hervorgehobenen Umstande, daß alle diese Veränderungen der Form, bewirkt durch eine Änderung der Zusammensetzung, eine stetige Reihe von Erscheinungen bilden, welche im Grunde genommen nur durch den Grad der Veränderung verschieden sind. v. Groth bezeichnete (1870) bekanntlich die gesetzmäßige Änderung einer Kristallform durch den Eintritt einzelner Atome oder von Atomgruppen an Stelle anderer Atome oder Gruppen als Morphotropie (ursprünglich zog derselbe nur die Ersetzung von Wasserstoff in organischen Substanzen in Betracht). nun, abgesehen von regulär kristallisierenden Körpern, auch im Falle der Isomorphie niemals eine absolute Gleichheit der entsprechenden Winkel vorhanden ist, so könnte man alle vorhin erwähnten Verhältnisse auch unter dem Begriff der Morphotropie zusammenfassen. Die Isomorphie würde dann einen speziellen Fall der letzteren darstellen. Allein schon aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, beide Erscheinungen auseinander zu halten; auf die Morphotropie werden wir weiterhin zurückkommen.

Um einen tieferen Einblick in die Veränderungen zu gewinnen, welche die isomorphe Vertretung eines Atoms (bzw. einer Atomgruppe) durch ein anderes Atom (eine Atomgruppe) in dem Bau der betreffenden Kristalle hervorruft, führten Becke und W. Muthmann die sog. topischen Achsen ein. Letzterer ging dabei von der Annahme aus, daß sich die Gewichte der Kristallbausteine isomorpher Substanzen verhalten wie deren Molekulargewichte, und daß die Isomorphie durch eine Übereinstimmung in der Kristallstruktur der betreffenden Körper bedingt sei. Entspricht diese letztere einem einfachen Raumgitter (nach Bravais), so werden die kleinsten Elementarparallelepipeda desselben bei isomorphen Kristallen nahezu, jedoch nicht genau kongruent sein. Früher bestimmte man in betreff der Dimensionen der Elementarparallelepipeda weiter nichts, als die Winkel und das Verhältnis der Seitenlängen (damit die kristallographischen Achsen). Daß man

aber z. B. bei allen tetragonalen Kristallen die Achse a, bei den rhombischen die Achse b=1 setzt, ist rein konventionell und durch keinerlei physikalische Gründe gerechtfertigt. Es bleibt bei jener üblichen Angabe der kristallographischen Achsen unbekannt, in welcher Beziehung die als Einheit gewählte Achse eines Körpers zu derjenigen eines anderen Körpers steht. Man kann aber vergleichbare Werte für die Seitenlängen der Elementarparallelepipeda isomorpher Substanzen und damit für die relative Entfernung der Moleküle im Kristallgebäude, das sind die topischen Achsen, berechnen, sobald man das Verhältnis der Volumina jener Parallelepipeda kennt, und dieses Verhältnis ist gegeben durch die Molekularvolumina der betreffenden Substanzen (V, das Molekular-

volumen,  $=\frac{M}{s}$ , wo M das Molekulargewicht und s das spezifische

Gewicht der Substanz bedeutet). Geht man z. B. bei rhombisch kristallisierenden Körpern von einem rechtwinkeligen Parallelepiped aus, dessen Seiten sich verhalten wie die kristallographischen Achsen, so gestaltet sich die Berechnung der topischen Achsen wie folgt. Die kristallographischen Achsen sind a, b (=1), c, die entsprechenden topischen seien  $\chi$ ,  $\psi$  und  $\omega$ . Dann ist:

$$a:b:c = \chi:\psi:\omega \text{ und } V = \chi.\psi.\omega.$$

Demnach erhält man durch Multiplikation der kristallographischen Achsen mit einer Konstanten k die topischen:

$$\chi = ka; \quad \psi = k \text{ (bzw. } k.1); \quad \omega = kc,$$

also:

$$V = k^3 \cdot ac \text{ (weil } b = 1)$$

und

$$k = \sqrt[3]{\frac{\overline{V}}{ac}}.$$

Muthmann berechnete so die topischen Achsenverhältnisse für folgende vier isomorphe Salze:

Von hier gelangt man nun gleichsam unmerklich zu denjenigen Kristallen verschiedener Stoffe, welche bei noch wohl erkennbarer Ähnlichkeit der chemischen Konstitution schon größere Differenzen in den entsprechenden Winkeln allein oder gleichzeitig auch in der Symmetrie aufweisen, entsprechend dem schon hervorgehobenen Umstande, daß alle diese Veränderungen der Form, bewirkt durch eine Änderung der Zusammensetzung, eine stetige Reihe von Erscheinungen bilden, welche im Grunde genommen nur durch den Grad der Veränderung verschieden sind. v. Groth bezeichnete (1870) bekanntlich die gesetzmäßige Änderung einer Kristallform durch den Eintritt einzelner Atome oder von Atomgruppen an Stelle anderer Atome oder Gruppen als Morphotropie (ursprünglich zog derselbe nur die Ersetzung von Wasserstoff in organischen Substanzen in Betracht). nun, abgesehen von regulär kristallisierenden Körpern, auch im Falle der Isomorphie niemals eine absolute Gleichheit der entsprechenden Winkel vorhanden ist, so könnte man alle vorhin erwähnten Verhältnisse auch unter dem Begriff der Morphotropie zusammenfassen. Die Isomorphie würde dann einen speziellen Fall der letzteren darstellen. Allein schon aus praktischen Gründen empfiehlt es sich, beide Erscheinungen auseinander zu halten; auf die Morphotropie werden wir weiterhin zurückkommen.

Um einen tieferen Einblick in die Veränderungen zu gewinnen, welche die isomorphe Vertretung eines Atoms (bzw. einer Atomgruppe) durch ein anderes Atom (eine Atomgruppe) in dem Bau der betreffenden Kristalle hervorruft, führten Becke und W. Muthmann die sog. topischen Achsen ein. Letzterer ging dabei von der Annahme aus, daß sich die Gewichte der Kristallbausteine isomorpher Substanzen verhalten wie deren Molekulargewichte, und daß die Isomorphie durch eine Übereinstimmung in der Kristallstruktur der betreffenden Körper bedingt sei. Entspricht diese letztere einem einfachen Raumgitter (nach Bravais), so werden die kleinsten Elementarparallelepipeda desselben bei isomorphen Kristallen nahezu, jedoch nicht genau kongruent sein. Früher bestimmte man in betreff der Dimensionen der Elementarparallelepipeda weiter nichts, als die Winkel und das Verhältnis der Seitenlängen (damit die kristallographischen Achsen). Daß man

aber z. B. bei allen tetragonalen Kristallen die Achse a, bei den rhombischen die Achse b = 1 setzt, ist rein konventionell und durch keinerlei physikalische Gründe gerechtfertigt. Es bleibt bei jener üblichen Angabe der kristallographischen Achsen unbekannt, in welcher Beziehung die als Einheit gewählte Achse eines Körpers zu derjenigen eines anderen Körpers steht. Man kann aber vergleichbare Werte für die Seitenlängen der Elementarparallelepipeda isomorpher Substanzen und damit für die relative Entfernung der Moleküle im Kristallgebäude, das sind die topischen Achsen, berechnen, sobald man das Verhältnis der Volumina jener Parallelepipeda kennt, und dieses Verhältnis ist gegeben durch die Molekularvolumina der betreffenden Substanzen (V, das Molekular-

volumen,  $=\frac{M}{s}$ , wo M das Molekulargewicht und s das spezifische Gewicht der Substanz bedeutet). Geht man z. B. bei rhombisch kristallisierenden Körpern von einem rechtwinkeligen Parallelepiped aus, dessen Seiten sich verhalten wie die kristallographischen Achsen, so gestaltet sich die Berechnung der topischen Achsen wie folgt. Die kristallographischen Achsen sind a, b (= 1), c, die entsprechenden topischen seien  $\chi$ ,  $\psi$  und  $\omega$ . Dann ist:

$$a:b:c = \chi:\psi:\omega$$
 und  $V = \chi.\psi.\omega$ .

Demnach erhält man durch Multiplikation der kristallographischen Achsen mit einer Konstanten k die topischen:

$$\chi = ka; \quad \psi = k \text{ (bzw. } k.1); \quad \omega = kc,$$

also:

$$V = k^3 \cdot ac \text{ (weil } b = 1)$$

und

$$k = \sqrt[3]{\frac{\overline{V}}{ac}}.$$

Muthmann berechnete so die topischen Achsenverhältnisse für folgende vier isomorphe Salze:

Er macht darauf aufmerksam, daß hier die Entfernung der Moleküle voneinander in der Richtung der b-Achse nur in sehr geringem Grade modifiziert wird, wenn ein Metallatom im Molekül durch ein anderes (oder durch  $\mathrm{NH_4}$ ) ersetzt wird. Größere Änderungen finden im allgemeinen in denjenigen Richtungen statt, welche den kristallographischen Achsen a und c entsprechen.

Indem sich v. Groth 1) in neuester Zeit bei seinen Entwickelungen, betreffend die Erscheinungen der Morphotropie und Isomorphie, gleichfalls der topischen Achsen ("topischen Parameter") bedient, geht er von einer Anschauung über die Struktur der Kristalle aus, welche eine Modifikation der auf S. 145 erwähnten Sohnckeschen Theorie darstellt. Nach Sohncke besteht ein Kristall im allgemeinsten Falle aus einer Anzahl ineinander gestellter verschiedener Punktsysteme, von denen jedes wieder von mehreren, für alle diese Systeme kongruenten Raumgittern gebildet wird. Jedes dieser Punktsysteme ist mit gleichartigen Molekülen besetzt; für die verschiedenen Punktsysteme sind die Moleküle hingegen verschieden. v. Groth denkt sich nun, um die schwierig zu lösende Frage, wie viele Atome jedesmal zu einem Kristallmolekül gehören, auszuscheiden, die Punkte eines solchen Punktsystems statt mit Molekülen mit gleichartigen Atomen besetzt. Alsdann würden in einem dieser Punktsysteme alle Atome nur in dem speziellen Falle parallel orientiert sein, wenn es ein einfaches Raumgitter bildet; im allgemeinen wird es aus einer Ineinanderstellung mehrerer Raumgitter bestehen können, welche sich durch die Orientierung der sie bildenden Atome unterscheiden 2). "Werden z. B. drei solcher regelmäßiger Punktsysteme, von denen eins aus Schwefelatomen, das zweite aus der vierfachen Zahl von Sauerstoffatomen und das dritte aus der doppelten Anzahl von Kaliumatomen zusammengesetzt ist, so ineinander gestellt, daß Gleichgewicht besteht, so resultiert eine Kristallstruktur von den Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung des kristallisierten Kaliumsulfats, welche den

<sup>1)</sup> Siehe dessen vortreffliche "Einleitung in die chemische Kristallographie"; Leipzig, W. Engelmann, 1904.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Daß eine Orientierung eines Atoms möglich sei, geht daraus hervor, daß die Atome, ebenso wie die Moleküle, ausgezeichnete Richtungen besitzen, wie die Wertigkeit derselben und andere chemische Verhältnisse beweisen.

Bedingungen der "Regelmäßigkeit" vollständig genügt; denn in derselben existieren in gleichen, aber unmeßbar kleinen Abständen homologe Orte (die der gleich orientierten Atome je eines Raumgitters), d. h. Punkte, um deren jeden die Massenverteilung parallel einer beliebigen im Kristall gezogenen Richtung dieselbe ist, wie um jeden anderen."

"In einem solchen Gebilde sind nun aber "Moleküle" in dem Sinne derjenigen der Gase offenbar gar nicht vorhanden, und es ist ganz beliebig, was man in demselben als "Einheit der Kristallstruktur" oder "Kristallmolekül" bezeichnet; denn gerade so, wie es willkürlich ist, welche Massenpunkte eines regelmäßigen Punktsystems zu einer engeren Gruppe zusammengefaßt gedacht werden, ebenso kann man mit gleichem Rechte in verschiedener Weise benachbarte Schwefel-, Sauerstoff- und Kaliumatome zu einer Gruppe SO<sub>4</sub> K<sub>2</sub> — oder auch die doppelte Anzahl zu einer Gruppe S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>K<sub>4</sub> — zusammengefaßt denken. Die Moleküle SO<sub>4</sub>K<sub>2</sub> existieren nur insofern in der Struktur, als infolge der Ineinanderstellung der aus den verschiedenen Atomen bestehenden regelmäßigen Punktsysteme beim Zerfall der Struktur, d. h. beim Schmelzen, Auflösen oder Verdampfen des Kristalles, sich direkt die chemischen Moleküle (unter Umständen auch Multipla derselben) zu bilden vermögen 1)."

Das Wesentlichste für die Kristallstruktur eines Körpers ist nun das derselben zugrunde liegende Raumgitter. Indem man aus einer möglichst vollständigen Kenntnis des Komplexes der Kristallflächen eines Körpers, seiner Kohäsionsverhältnisse, Zwillingsbildung usw. auf die Gestalt jenes Raumgitters schließt, leitet man aus demselben zunächst das Verhältnis der kristallographischen Achsen und die Achsenwinkel ab; diese entsprechen den relativen Längen der Seiten und den Winkeln des dem Raumgitter zugehörigen Elementarparallelepipeds. Denkt man sich dann den von der Struktur des Kristalles erfüllten Raum derart in Raumeinheiten eingeteilt, daß in jeder derselben die einem chemischen Molekül entsprechenden Atome enthalten sind, so bilden auch die Schwerpunkte dieser Raumeinheiten das gleiche Raumgitter, und das Achsenverhältnis des Kristalles bestimmt die relativen Entfernungen dieser Schwerpunkte. Aus jenem

<sup>1)</sup> v. Groth. l. c., S. 9.

Verhältnisse und dem Molekularvolumen berechnet man, wie oben an einem Beispiele für das rhombische System gezeigt wurde, die topischen Achsen. Wenn nun durch eine bestimmte Änderung der chemischen Zusammensetzung, infolge der Ersetzung eines Atoms (oder einer Atomgruppe) durch ein anderes (oder eine Gruppe), eine Änderung der Kristallstruktur in bestimmter Richtung erfolgt (Morphotropie), so kann hieraus auch auf eine bestimmte gegenseitige Stellung der Atome in der Kristallstruktur geschlossen werden. In der zitierten Schrift führt nun v. Groth, gestützt, außer auf eigene Beobachtungen, auf die Untersuchungen von Fels, Goßner, Jäger, Le Bel, Merz, Ries, Slavík u. a., eine Reihe von Beispielen solcher Änderungen an. Wir wählen das folgende aus.

Harnstoff CO  $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right\}$  kristallisiert tetragonal, sehr volkommen spaltbar nach  $\{110\}$ , weniger nach  $\{001\}$ . Methylharnstoff CO  $\left\{ \begin{array}{l} NH.CH_3 \\ NH_2 \end{array} \right\}$  gehört dem rhombischen System an, höchst vollkommen spaltbar nach einem fast rechtwinkeligen Prisma, vollkommen nach  $\{001\}$ . Es zeigt sich also eine auffallende Verwandtschaft der Kristallstrukturen beider Körper. Die Vergleichung ihrer topischen Achsen (s. folgende Tabelle)

$\mathrm{CO}\left\{egin{array}{c} \mathbf{NH_2} \\ \mathbf{NH_2} \end{array} ight.$	$CO \left\{ egin{array}{l} \mathbf{N}\mathbf{H}.C\mathbf{H_3} \\ \mathbf{N}\mathbf{H_2} \end{array}  ight.$	$\mathrm{CO}\left\{egin{array}{l} \mathbf{N}(\mathrm{CH_3})_2 \\ \mathbf{N}\mathbf{H_2} \end{array} ight.$
$\chi = 3,778$	3,676	3,920
$\psi = 3,778$	3,713	3,241
$\omega = 3,148$	4,502	5 <b>,5</b> 31

lehrt nun, daß die Änderung der Dimensionen im wesentlichen auf die Richtung der Achse c beschränkt ist. Tritt ein zweites Methyl an das gleiche Stickstoffatom, so entsteht monoklin kristallisierender Dimethylharnstoff, welcher nur noch eine vollkommene Spaltbarkeit zeigt. Obgleich seine Beziehungen zu den vorhergehenden Körpern weniger einfach sind, zeigt ein Vergleich doch, daß auch diese Substitution in ähnlicher Weise gewirkt hat, indem  $\omega$  weiter vergrößert worden ist, während  $\chi$  und  $\psi$  wenig geändert worden sind. Die Einfügung der Gruppen CH3 hat also wahrscheinlich in der Richtung der Achse c stattgefunden.

Hinsichtlich der Substitution des Wasserstoffs in organischen Verbindungen haben die zahlreichen betreffenden Arbeiten nach v. Groth im allgemeinen zu folgenden Ergebnissen geführt. Der Eintritt von CH, für H bringt eine Änderung der Symmetrie der Kristallstruktur im Sinne eines Geringerwerdens derselben hervor, die morphotropische Wirkung von CH3 ist jedoch um so kleiner, je größer das chemische Molekül der Verbindung ist, in welcher die Substitution vor sich geht (letzteres gilt auch für die Substitution von H durch Cl, Br, J, NO2 und OH). Die morphotropische Wirkung von Chlor, Brom oder Jod ist eine ähnliche, wie die der Methylgruppe, weshalb das betreffende Derivat eines Körpers vielfach eine geringere Symmetrie besitzt. Die Änderung infolge des Eintritts der Nitrogruppe NO2 erwies sich in zahlreichen Fällen gegenüber derjenigen bei Methyl und der Chlorgruppe als eine geringere. Die nahe Beziehung der betreffenden Derivate zu der ursprünglichen Substanz ließ sich deshalb stets ohne weiteres aus der Winkelübereinstimmung in einer Hauptzone, d. h. durch die Ähnlichkeit des Verhältnisses zweier kristallographischer Achsen, erkennen. Die morphotropische Wirkung des Hydroxyls HO endlich bietet (in der Klasse der aromatischen Verbindungen) gewisse Analogien mit derjenigen der Nitrogruppe dar. Im allgemeinen hängt, wie vorauszusehen, die Art und Größe der durch die Substitution eintretenden Veränderung der Kristallstruktur auch von der Stellung des ersetzten Wasserstoffatoms im chemischen Molekül ab; daher besitzen isomere Körper verschiedene Kristallstruktur.

Weit weniger zahlreich sind bisher die Erfahrungen hinsichtlich der morphotropischen Wirkungen der Metalle beim Eintritt derselben in eine Säure an Stelle des Wasserstoffs der letzteren. Hierzu kommt, daß die Mehrzahl der anorganischen Säuren selbst der kristallographischen Untersuchung überhaupt nicht zugänglich ist.

Ersetzen gleich viel Atome verschiedener Elemente der Reihe nach dieselben Atome anderer Art in einer Verbindung und rufen dabei jedesmal Änderungen der Kristallstruktur jener Verbindung in gleicher Richtung und von ähnlichem Betrage hervor, so stehen die neuen, chemisch analog konstituierten Körper zueinander in dem Verhältnisse der Isomorphie. Dabei ist auch das Molekularvolumen dieser isomorphen Körper oft ein ähnliches,

manchmal nahezu gleiches, selten ein sehr verschiedenes. einzelnen Elemente, welche durch ihren Eintritt eine nahe gleiche Änderung der ursprünglichen Form bewirken, also auch einander isomorph vertreten, gehören meist ein und derselben Gruppe des periodischen Systems an, doch können sie auch Glieder verschiedener Gruppen sein, wie Kalium und Thallium, Chlor und Mangan, Schwefel und Chrom, indem ihre Atome dann mit gleicher Wertigkeit begabt auftreten. Gehören solche Elemente derselben Gruppe an, so entspricht wohl stets der isomorphen Vertretung eines Elementes mit kleinerem Atomgewicht durch ein anderes mit größerem eine Vergrößerung der topischen Achsen, also auch des Molekularvolumens der betreffenden Verbindung 1). Dies ist deutlich an den S. 167 angeführten Salzen KMnO4, RbMnO4 und Cs MnO<sub>4</sub> zu sehen, wo alle drei Werte  $\chi$ ,  $\psi$  und  $\omega$  mit den steigenden Atomgewichten von Kalium, Rubidium und Cäsium wachsen. Ein anderes Beispiel entnehmen wir einer Untersuchung von E. Tutton; dasselbe bezieht sich auf die gleichfalls im rhombischen System kristallisierenden neutralen Sulfate der genannten Metalle:

			X	$\psi$ .	ω
$K_2SO_4$			<b>3,</b> 0 <b>68</b> 3	5,3575	3,9742
$Rb_2SO_4$			3,1840	5 <b>,</b> 563 <b>6</b>	4,1643
$Cs_2SO_4$			3,3292	5,8284	4,3894

Durch Tuttons äußerst sorgfältige Forschungen wurde erwiesen, daß bei diesen Sulfaten, wie auch bei den neutralen Selenaten derselben Metalle, endlich bei den Doppelsalzen derselben mit zweiwertigen Metallen die Ersetzung von Kalium durch Rubidium und von letzterem durch Cäsium von einer mit dem Atomgewicht dieser Metalle fortschreitenden Änderung der geometrischen wie auch der physikalischen Eigenschaften der betreffenden

¹) W. Muthmann stellte (1894) folgenden Satz auf: "Bei isomorphen Reihen beobachtet man mit einer Vergrößerung des Molekulargewichtes zugleich eine Vergrößerung des Äquivalentvolumens (= Molekularvolumens), wenn die Elemente, durch welche die verschiedenen Glieder der Reihe sich unterscheiden, einer Gruppe im periodischen System angehören; ist dies letztere nicht der Fall (wie z. B. bei Kaliumpermanganat KMnO<sub>4</sub> und Kaliumperchlorat KClO<sub>4</sub>), so steht das Molekulargewicht zum Äquivalentvolumen in gar keiner Beziehung."

Kristalle begleitet ist. Stets liegt der Wert einer Eigenschaft für das Rubidiumsalz zwischen den Werten für das entsprechende Kalium- und Cäsiumsalz. Auch schreitet stets mit dem wachsenden Atomgewicht jener Metalle die Zunahme der topischen Achsen fort.

Indessen bemerkt man allgemein, daß sich das erste Glied einer Reihe des periodischen Systems der Elemente von den folgenden, unter sich mehr verwandten, in betreff der isomorphen Vertretung, also auch der morphotropischen Wirkung, abweichend verhält. Dies ist z. B. der Fall in der Chlorgruppe. Chlor, Brom und Jod vertreten einander stets isomorph. Scheinbare Ausnahmen hiervon sind auf die Existenz polymorpher Modifikationen der verschiedenen, einander analogen Verbindungen zurückzuführen, von welchen die untereinander isomorphen hinsichtlich der Temperaturgrenzen, innerhalb deren sie sich vorzugsweise bilden bzw. beständig sind, voneinander abweichen. So können also bei derselben, etwa der gewöhnlichen Temperatur von den verschiedenen Verbindungen einander nicht entsprechende, also auch nicht isomorphe Kristalle beobachtet werden. Das von Chlor, Brom und Jod auch in seinem chemischen Verhalten mehr abweichende Fluor ist hingegen auch in bezug auf isomorphe Vertretung mit dem Chlor weniger verwandt als dieses mit Brom.

Daß manchmal auch eine isomorphe Vertretung angenommen wird für Atomgruppen, bei welchen zwar die Summen der Valenzen der einzelnen Atome gleich sind (wie bei Na Si und Ca Al), wo aber diese einzelnen Atome einander nicht isomorph ersetzen können, wurde schon S. 159 für mehrere anorganische Verbindungen gezeigt. Auch bei den organischen Substanzen sind neuerdings Beispiele einer solchen Gruppenvertretung beobachtet worden. So findet sich nach Zirn giebl eine große Ähnlichkeit der kristallographischen Verhältnisse (auch der topischen Achsen) zwischen analogen Salzen der Phtalsäure  $C_6H_4 < CO.OH$ und der Orthosulfobenzoesäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><SO<sub>2</sub>.OH. Die drei Ver- $CH_2 \cdot C_6H_5$  $CH.C_6H_5$ bindungen Dibenzyl  $| CH_2 \cdot C_6H_5$ , Stilben  $| CH_2 \cdot C_6H_5$ und Tolan  $\ddot{\mathbf{C}}\mathbf{H}$  .  $\mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{5}$ 

C.  $C_6H_5$ ||| zeigen eine auffallende Übereinstimmung ihrer kristallo-C.  $C_6H_5$ graphischen Verhältnisse. In beiden angeführten Fällen sind die entsprechenden Gruppen ( $SO_2$  und CO, sowie  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  und  $C_2$ ) zwar gleichwertig, aber sonst nur in beschränktem Maße vergleichbar. Freilich ist es noch zweifelhaft, ob man hier von

eigentlicher Isomorphie sprechen darf.

Schon am Schlusse des vierten Abschnittes wurde auf den wesentlichen Unterschied hingewiesen, welcher zwischen der durch innige bis submikroskopische, polysynthetische Zwillingsbildung erreichten höheren Symmetrie pseudosymmetrischer (oder mimetischer) Kristalle und dem, zunächst durch solche Zwillingsbildung eingeleiteten, dann aber plötzlich eintretenden Übergang in eine neue, höher symmetrische Modifikation des betreffenden Körpers besteht. Im letzteren Falle handelt es sich um Dimorphie oder Polymorphie, während v. Groth die erstere Erscheinung als Polysymmetrie bezeichnet. Polymorphe Modifikationen stellen bekanntlich wesentlich verschiedene Zustände einer Substanz dar. Der Übergang aus der einen Modifikation in die andere erfolgt - gleichen Druck vorausgesetzt - im allgemeinen bei einer bestimmten Temperatur, dem Umwandlungspunkte; zugleich findet eine diskontinuierliche, also plötzliche Änderung aller Eigenschaften statt. Demnach beobachtet man auch eine Veränderung des spezifischen Gewichtes des betreffenden Körpers. In der Regel, doch nicht ohne Ausnahmen - zu welchen der Boracit gehört — besitzt die in höherer Temperatur stabile Modifikation die geringere Dichte. Andererseits ist zu bemerken, daß nach den Untersuchungen von Wyrouboff, Ries und Steinmetz bei einzelnen pseudo- bzw. polysymmetrischen Körpern die bis zur scheinbaren Homogenität der Kristalle gesteigerte Verfeinerung der Zwillingslamellen zwar auch bei einer bestimmten Temperatur erreicht wird, daß sie jedoch nicht von einer Veränderung der Dichte begleitet ist; hier handelt es sich also auch nicht um Polymorphie.

Während sich bei einem polysymmetrischen Körper sämtliche physikalische Eigenschaften der höher symmetrischen Form

aus derjenigen der weniger symmetrischen, mit welcher sie ja wesentlich identisch ist, herleiten lassen, besteht für polymorphe Modifikationen ein solcher Zusammenhang nicht. Wie schon S. 127 erwähnt wurde, geht das rhombische Kaliumsulfat bei 650° plötzlich in eine hexagonale Modifikation über. Diese letztere unterscheidet sich nun auch optisch wesentlich von ersterer. Während die rhombische Modifikation optisch positiv ist, zeigt die hexagonale optisch negative und bedeutend stärkere Doppelbrechung; beide stehen also zueinander im Verhältnis der Dimorphie. Nach dem Gesagten muß man annehmen, daß auch die atomistische Struktur polymorpher Modifikationen eine verschiedene sei, wenngleich die Kristallform für beide eine sehr ähnliche sein kann.

Man kennt zahlreiche Beispiele von polymorphen Körpern, bei denen die beiden Modifikationen in dem Verhältnisse großer Winkelähnlichkeit zueinander stehen. Ja es kann vorkommen. daß diese Annäherung so groß ist, daß selbst genaue Messungen keinen Unterschied in dieser Beziehung erkennen lassen. spielt sich beim Boracit, dessen Winkel bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher das Mineral sich als optisch-zweiachsig erweist. schon anscheinend vollkommen der regulären Symmetrie entsprechen, die Umwandlung (bei 265°) in die optisch isotrope. reguläre Modifikation gleichsam innerhalb des Rahmens derselben Doch bieten solche Körper, von welchen die eine Modifikation gewöhnlich pseudosymmetrische oder mimetische Kristalle bildet, nur einen speziellen Fall der Polymorphie dar. Bei anderen weisen die verschiedenen Modifikationen nur gewisse Ähnlichkeiten in den Winkeln ihrer Kristalle auf, wieder bei anderen sind überhaupt nähere Beziehungen zwischen den verschiedenen Formen nicht zu erkennen. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Beziehungen zwischen der Form und Kristallstruktur verschiedener Modifikationen eines polymorphen Körpers sind bis jetzt noch nicht erkannt worden.

Für die Bildung der einen oder anderen Modifikation eines polymorphen Körpers ist vor allem die Temperatur maßgebend, indem jede Modifikation (bei konstantem Druck) nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen gegenüber der anderen die beständigere ist. Polymorphe Modifikationen können deshalb durch eine Änderung der Temperatur (Überschreitung der Grenztempe-

ratur oder des Umwandlungspunktes) ineinander umgewandelt werden, was besonders anschaulich für zahlreiche Körper von O. Lehmann mit Hilfe seines Kristallisationsmikroskops gezeigt Das genannte Instrument gestattet, das Verhalten eines Körpers bequem zu beobachten, während derselbe verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wird. Läßt sich so der Umwandlungspunkt für zwei Modifikationen bestimmen und demgemäß der Übergang der einen Modifikation in die andere und umgekehrt beobachten (was z. B. für rhombischen und monoklinen Schwefel oder für gelbes rhombisches und rotes tetragonales Quecksilberjodid gilt), so bezeichnet Lehmann einen solchen Körper als enantiotrop. Findet aber der Übergang nur in einer Richtung statt, indem die Umwandlungstemperatur höher als die Schmelzpunkte beider Modifikationen liegt, so nennt Lehmann den Körper monotrop (ein Beispiel liefert das Benzophenon CO(C6H2), welches außer einer stabilen rhombischen eine labile, wahrscheinlich monokline Modifikation besitzt; die letztere geht bei gelindem Erwärmen in die erstere über).

Es ist übrigens zu betonen, daß die Übergangstemperatur nach beiden Seiten hin überschritten werden kann, ohne daß notwendig damit eine direkte Umwandlung in eine andere Modifikation verbunden ist. Denn wir beobachten oft verschiedene Modifikationen nebeneinander, wie Calcit neben Aragonit, Anatas neben Rutil. Namentlich kann mit einer bedeutenden Unterkühlung eine vollständige Trägheit der labilen Modifikation hinsichtlich ihres Überganges in die stabile verbunden sein. Auch können sich, wie mehrfache Beobachtungen lehrten, in einer Lösung verschiedene polymorphe Modifikationen eines Körpers unter anscheinend gleichen äußeren Verhältnissen nebeneinander Dennoch ist auch hier stets eine derselben unter den gegebenen Umständen als die stabile zu betrachten. Die Umwandlung einer anderen Modifikation in diese stabile wird in solchen Fällen wohl durch Berührung mit einer Partikel der letzteren, oder durch Erhitzen auf eine dem Umwandlungspunkte naheliegende Temperatur, zuweilen auch durch mechanische Einwirkung (z. B. Ritzen von gelbem Quecksilberjodid mit einer Nadel) herbeigeführt; oft findet die Umwandlung allmählich von selbst statt. Ein Beispiel für die erwähnte Trägheit hinsichtlich der Umwandlung einer weniger stabilen Modifikation in die stabile liefert der Aragonit, welcher bei gewöhnlicher Temperatur unverändert neben der für diese Temperatur stabilen Modifikation des Calciumcarbonats, dem Calcit, besteht und sich erst in ziemlich hoher Temperatur, welche dem Umwandlungspunkte nahekommt, in diesen umwandelt (S. 127).

Wie mannigfaltig endlich die Bedingungen sein können, unter denen sich die eine oder die andere Modifikation eines Körpers bildet, geht auch aus den zahlreichen Arbeiten von H. Vater über die Entstehung des Calcits und Aragonits in wässerigen Lösungen hervor. Es zeigte sich, daß nicht nur die Temperatur, sondern auch die Anwesenheit gewisser anderer in der Lösung befindlicher Stoffe (der sogenannten Lösungsgenossen) hierbei einen wesentlichen Einfluß ausübt.

Es gibt nur verhältnismäßig wenige Fälle, wo man direkt eine mehrfache Isomorphie (Isodimorphie, Isopolymorphie) zweier Substanzen beobachten kann, indem jede der letzteren etwa in zwei Modifikationen A und B bzw. A' und B' erscheint. wovon A isomorph mit A' und B isomorph mit B' ist. Da von den beiden Modifikationen A und B (bzw. A' und B') für die Verhältnisse der betreffenden Beobachtung eine die stabile, die andere die labile sein wird, so kann es leicht vorkommen, daß von den ersteren A, von den letzteren B' die stabile Modifikation darstellt. Hier werden sich nun bei einer isomorphen Mischung zweierlei Mischkristalle bilden können, nämlich solche der Form A mit nur geringer Beimischung der labilen A' und solche der Form B' mit geringer Beimischung von B. Zwischen den beiderseitigen Mischungsreihen bestehen allgemein größere oder kleinere Lücken, die beiden je durch eine gerade Linie (s. S. 164) dargestellten Reihen werden aber nicht, wie es das Retgerssche Gesetz für einfache isomorphe Mischungen fordert, in ihrer Verlängerung zu einer einzigen Geraden zusammenstoßen.

Ein schönes Beispiel von Mischungen isodimorpher Körper liefern die Salze Mg SO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O und Fe SO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O, von denen das erstere stabil im rhombischen, das zweite im monoklinen System kristallisiert. Daß beide Salze auch labile Formen besitzen, und zwar jedes der Salze eine solche, die der stabilen des anderen entspricht, geht daraus hervor, daß die Mischkristalle

teils rhombisch sind, wie das Magnesiumsalz, teils monoklin, wie das Eisensalz. Dafür, daß in jeder der beiden Gruppen von Mischkristallen beide Salze isomorph sind, daß also in den rhombischen Mischkristallen nicht monokliner, sondern rhombischer Eisenvitriol und in den monoklinen Mischkristallen monoklines Bittersalz enthalten ist, hat Retgers den Beweis erbracht. Mischten sich nämlich die beiden verschieden kristallisierten Salze, so wäre zu erwarten, daß das spezifische Gewicht der Mischkristalle sich aus den spezifischen Gewichten der beiden stabilen Salze berechnen ließe. Dies ist indessen nicht der Fall, sondern es zeigt sich, daß nur jedesmal die gleichgestalteten Mischkristalle eine kontinuierliche Änderung der spezifischen Gewichte aufweisen, welche durch eine Gerade darstellbar ist. Aus dem Verlauf dieser beiden unabhängigen Geraden ließ sich das spezifische Gewicht des labilen monoklinen Magnesiumsalzes und das des labilen rhombischen Eisensalzes theoretisch ableiten 1). Sehr unbeständige monokline Kristalle von MgSO4 .7H2O von der Form des stabilen Eisenvitriols wurden von Marignac erhalten. Man kann deshalb aus dem Umstande, daß zwei Körper von analoger chemischer Zusammensetzung nur die beiden äußeren, je eine besondere Kristallform darbietenden Teile einer Mischungsreihe liefern, auf das Vorhandensein von Isodimorphie schließen.

In dem Bestreben, die letzte und höchste Aufgabe der kristallographischen Forschung zu lösen, nämlich den gesetzmäßigen Zusammenhang zu ermitteln, welcher zwischen der chemischen Zusammensetzung und den kristallographischen Eigenschaften der Körper besteht, wurde schon früher von mehreren Seiten versucht, aus dem chemischen Bestande eines Kristalles dessen Symmetrieverhältnisse und Grundform abzuleiten. Diese Versuche können indes nicht als glückliche bezeichnet werden.

In neuester Zeit (1903) nahm jedoch G. Tschermak die Behandlung dieser Frage wieder auf, indem er von folgenden Erwägungen ausging. Es liegt nahe, einen räumlichen Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung oder chemischen Struktur

<sup>1)</sup> Näheres hierüber bei A. Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle, Braunschweig 1893, S. 194 ff.

der Körper und ihrer Kristallform anzunehmen. Der Wiederholung gleicher Richtungen im Kristall wird eine Wiederholung gleicher chemischer Einheiten oder Atomgruppen entsprechen. Indem man bloß an das tatsächlich Gegebene anknüpft, also hinsichtlich der Kristallform an die Art der Symmetrie bzw. die Zahl der bei derselben vorhandenen gleichen Richtungen, hinsichtlich der Zusammensetzung an die chemische Formel in einfachster Gestalt, findet man, daß diese Formel bisweilen Wiederholungen derselben Atome oder Atomgruppen aufweist, welche den Zahlen gleicher Richtungen im Kristall entsprechen. Demnach scheint in solchen Fällen die Anlage zu einer bestimmten Symmetrieart schon in der Struktur der chemischen Verbindung angedeutet zu sein. So ist die Dreizahl bzw. Sechszahl charakteristisch für Kristalle von trigonaler oder rhomboedrischer Formausbildung, zu welchen unter anderen folgende Körper gehören:

Korund, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenglanz, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenchlorid, FeCl<sub>3</sub>,

Rotgültigerz,  $Ag_3 Sb S_3$  u.  $Ag_3 As S_3$ , Triphenylcarbinol,  $(C_6 H_5)_3 C.OH$ , Strontiumchlorid, SrCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Aluminium chlorid, Al Cl<sub>3</sub>. 6 H<sub>2</sub>O, Calcium chlorid, Ca Cl<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O.

Ähnliches zeigt sich bei manchen Kristallen, welche eine eigentlich hexagonale Formentwickelung besitzen.

Im tetragonalen System tritt in den chemischen Formeln die Vierzahl oft deutlich hervor, z. B. bei

> Zirkon, ZrSiO4, Berylliumsulfat, BeSO<sub>4</sub>.4 H<sub>2</sub>O, Tetramethylammoniumjodid, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> NJ, Tetraphenylsilicium, (C<sub>6</sub> H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Si.

In regulären Kristallen gruppieren sich die gleichen Richtungen sowohl nach der Dreizahl als auch nach der Vierzahl. In den Formeln der betreffenden Verbindungen ist zuweilen die Dreizahl und die Vierzahl, häufig die Dreizahl allein angedeutet. Beispiele sind:

> Kalium-Zirkoniumfluorid, 3KF.ZrF4, Silberorthophosphat, Ag<sub>3</sub> PO<sub>4</sub>, Arsenit, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Senarmontit, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Langbeinit,  $Mg_2K_2(SO_4)_3$ .

Indem sich Tschermak auf die Betrachtung von solchen Kristallen beschränkt, welche den drei höher symmetrischen Systemen angehören, erwartet er eine eventuelle Bestätigung seiner Regeln erst aus einer umfangreicheren Sammlung von Tatsachen.

v. Groth weist darauf hin, daß nach der von ihm entwickelten Theorie der Kristallstruktur bei solchen Substanzen, welche drei oder sechs gleichartige Atome enthalten, am Aufbau der Kristalle ein aus drei oder sechs entsprechenden Raumgittern bestehendes Punktsystem beteiligt sein muß. Dies wird aber leicht von Einfluß auf die Symmetrie der ganzen Struktur sein, wodurch sich das häufige Vorkommen trigonaler und hexagonaler Kristallformen bei solchen Körpern erklären würde.

Ob sich hier in der Tat ein Weg zur tieferen Einsicht in bisher noch dunkle Gebiete eröffnet, auf welchem die Wissenschaft zur Kenntnis des eigentlichen Ursprunges der mannigfaltigen Kristallformen gelangen kann, muß die fernere Forschung lehren.

## Anhang.

Kristallklassen, Namen¹) und Symbole der Formen nach P. v. Groths Physikalischer Kristallographie. (4. Auflage 1905.)

## I. Triklines System.

- 1. Asymmetrische Klasse. Jede Form (aus nur einer Fläche bestehend) wird als Pedion bezeichnet, demnach  $\{100\}$   $\{\bar{1}00\}$ ,  $\{010\}$   $\{0\bar{1}0\}$ ,  $\{00\bar{1}\}$  als positives oder negatives erstes, zweites und drittes Pedion.  $\{0\,k\,l\}$ ,  $\{h\,k\,0\}$ ,  $\{h\,k\,0\}$ ,  $\{h\,k\,l\}$  bedeuten ein Pedion erster, zweiter, dritter oder vierter Art.
- 2. Pinakoidale Klasse. Jede Form (aus zwei parallelen Flächen bestehend) heißt ein Pinakoid; im übrigen entspricht die Bezeichnung derjenigen der ersten Klasse.

## II. Monoklines System.

3. Sphenoidische, 4. domatische, 5. prismatische Klasse.  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  und  $\{001\}$  bilden hier im allgemeinen das erste, zweite und dritte Pinakoid, nur wird bei 4  $\{100\}$  und  $\{\bar{1}00\}$ , bei 3  $\{001\}$  und  $\{00\bar{1}\}$  als positives und negatives erstes bzw. drittes Pedion unterschieden. Die übrigen Formen werden wie folgt benannt:

	3.		4.		5.	
$\{0 k l\}$	Sphenoide 1. At	·t	. Domen	1. Art	 Prismen	1. Art
$\{h \mid 0 \mid l\}$	Pinakoide 2. "		ein Pedion	2. "	 Pinakoide	2. "
$\{hk0\}$	Sphenoide 3. "		Domen	3. "	 Prismen	3. "
$\{h k l\}$	Sphenoide 4. "		Domen	4. "	 Prismen	4. "

<sup>1)</sup> Ist das betreffende System nicht schon bekannt, so muß man den folgenden Namen der Formen meist noch eine bezügliche Bezeichnung voransetzen (z. B. rhombische Prismen 3. Art). Da, wo eine solche Bezeichnung stets notwendig zum Namen gehört (z. B. ditetragonale Pyramiden), ist dieselbe natürlich hier schon beigefügt.

